Elektrochemische Oxydation von Phenoläthern

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Wilhelm Dietrich

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1923

Elektrochemische Oxydation von Phenoläthern

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Wilhelm Dietrich

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1923

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und Dr. H. Rupe.

Basel, den 26. Juni 1923.

Prof. Dr. **A. Buxtorf.**
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548816_0015

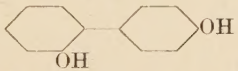
Einleitung.

Die elektrochemische Oxydation der Phenole hat schon verschiedentlich den Gegenstand eingehender Untersuchungen gebildet. Dabei hat sich erwiesen, dass diese Oxydationsvorgänge sehr verwickelter Natur sein können und zu einer ganzen Zahl von teilweise ziemlich komplizierten Produkten führen.[1])

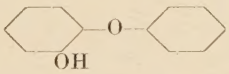
So fand *E. Drechsel* bei der Wechselstromelektrolyse des Phenols

p,p'-Di-phenol

Fr. Fichter und *E. Brunner* gelang es, das

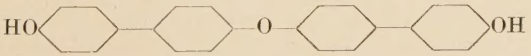
o,p'-Di-phenol 

und den

o-Oxy-phenyläther zu 

zu isolieren.

Bei weiteren Versuchen mit Phenol stellten *Fr. Fichter* und *Fr. Ackermann* die Bildung von noch höher molekularen Körpern wie



[1]) Literatur unter Anisol.

oder Isomeren, also Abkömmlingen von 4-kernigen Bi-phenyl-äthern fest. Neben diesen komplizierteren Körpern treten als einfachere Oxydationsprodukte oder als Abbauprodukte auf: Hydrochinon, Brenzcatechin, Maleïnsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

Was für einen Einfluss übt nun die Einführung von Alkylresten in die Hydroxylgruppen der Phenole auf den Verlauf der elektrolytischen Oxydation aus?

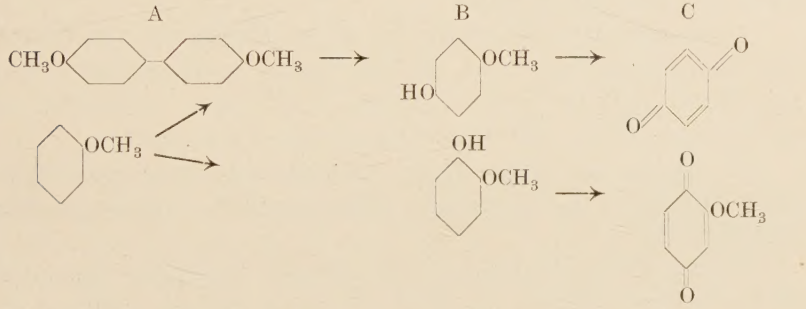
Die Untersuchung und Aufklärung dieser Frage bildet den Inhalt der vorliegenden Arbeit.

I. Elektrochemische Oxydation von Anisol.

A. Theoretischer Teil.

Die verschiedenen Arbeiten, die schon über die elektrochemische Oxydation des Phenols veröffentlicht worden sind, zeigen, dass diese Reaktion ziemlich kompliziert verläuft und dass dabei eine ganze Anzahl von Oxydationsprodukten erhalten werden.[1]) Es war nun zu untersuchen, ob der Ersatz des Wasserstoffatoms der Phenolhydroxylgruppe durch eine Alkylgruppe einen entscheidenden Einfluss auf den Reaktionsverlauf ausüben würde.

Da die Phenoläther den Phenolen noch nahestehen, konnten die Versuche auf einer sich an die bisherigen Erfahrungen anlehnenden Hypothese aufgebaut werden. Das folgende Schema veranschaulicht eine einfache Möglichkeit der elektrolytischen Oxydation des Anisols:



Die mit B bezeichneten Oxydationsstufen entsprechen der Gleichung

$$C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3 + O + 2\ \text{Farad} = C_6H_4\begin{matrix} O \cdot CH_3 \\ OH \end{matrix}$$

und verlangen somit auf ein Mol Anisol 2 Farad.

[1]) *E. Drechsel*, J. Pr. Ch. **22**, 476 (1880); **29**, 229 (1884); **38**, 65 (1888). — *R. Kempf*, J. Pr. Ch. (2) **83**, 329 (1911). — *Fr. Fichter* und *R. Stocker*, B. **47**, 2003 (1914). — *Fr. Fichter* und *E. Brunner*, Bl. Soc. Chim. de France (4) **19**, 281 (1916). — *Fr. Fichter* und *Fr. Ackermann*, H. CH. A. **2**, 584 (1919). — *Fr. Ackermann*, Diss. Basel (1918).

Die systematische Untersuchung ergab das interessante Resultat, dass die Reaktion in diesem Falle überaus einfach und in sehr glatter Weise vor sich geht. (Nach *R. Scholl* und *Chr. Seer*[1]) reagieren die Phenoläther infolge höheren Betrages an verfügbarer Partialvalenz leichter als die Grundkohlenwasserstoffe. Kerngebundene o- und p-ständige Wasserstoffatome sollen daher besonders leicht beweglich sein.) Es bildet sich nämlich nur *Benzochinon*, und zwar in einer Ausbeute von über 70%. Als Nebenprodukt wird durch Verseifung der Methoxygruppe gebildeter *Methylalkohol* gefunden.

Versuche, durch starke Variation der Elektrolysenbedingungen eine Änderung im Reaktionsverlauf zu bewirken, ergaben nur Unterschiede in quantitativer Hinsicht. Sehr erheblich ist dieser Unterschied bei der Verwendung von Platinanoden an Stelle von Bleidioxydanoden. Hier übersteigt nämlich die Menge des gebildeten Chinons nicht einmal mehr 2%. Andererseits wird hier auch der gebildete Methylalkohol zu *Formaldehyd* weiteroxydiert. Dass sowohl Stoff- als auch Stromausbeute an der Platinanode sehr viel geringer sind als an der Bleidioxydanode, kann seine Ursache darin haben, dass

1. der gebildete Methylalkohol an der Platinanode zu Formaldehyd, Ameisensäure und Kohlendioxyd weiteroxydiert wird. Der Strom wird also noch zu andern Reaktionen verwendet, und die Stromausbeute, auf Benzochinon berechnet, sinkt;

2. infolge der energischeren Oxydationswirkung des Platins mehr Chinon zu Kohlendioxyd weiteroxydiert wird als an Bleidioxydanode;

3. dass an der Platinanode der Eintritt des ersten Sauerstoffatoms in *Ortho-Stellung* zur Methoxygruppe und die dadurch eingeleitete Bildung und oxydative Zerstörung von Brenzcatechin mehr gefördert wird nach

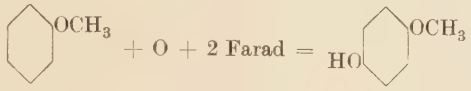
(Siehe Kapitel Guajakol.)

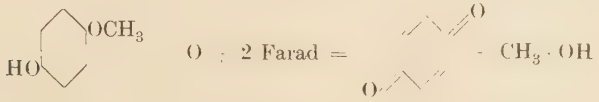
Immerhin zeigen die ausgeführten Kohlendioxydbestimmungen, dass selbst an der günstiger arbeitenden Bleidioxydanode schon sehr viel Anisol einfach zerstört wird.

[1]) B. **55**, 330 (1922).

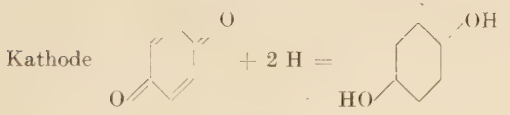
Für die elektrolytische Oxydation des Anisols lässt sich demnach folgendes Schema aufstellen:

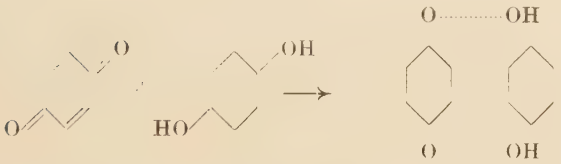
Schema der elektrolytischen Oxydation des Anisols.

1. 

2. 

3.

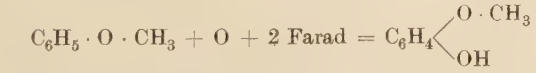




Es zeigt sich also, dass das Methoxyl beim Anisol so beweglich ist, dass es bei der Chinonbildung ohne Schwierigkeit verseift wird. Durch diese Tatsache lässt sich auch erklären, warum das erwartete Methoxychinon nie gefunden wurde und offenbar ausser Betracht fällt.

B. Experimenteller Teil.

Als Grundlage für die Oxydationsversuche diente die Gleichung



Die Strommenge wurde folgendermassen berechnet:
1 Farad = ½ O = 96540 Coulomb (Amp.-Sek.) = 1609 Amp.-Min.

I. Oxydation von Anisol an der Bleidioxydanode.

a) *Versuche ohne Diaphragma.*

Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt: Als Anode diente ein Bleigefäss, dessen innere Wandung vor den Elektrolysen immer oxydiert und so mit einer Schicht von Bleidioxyd überzogen wurde. Die Kathode bildete ein rasch rotierender, mit Flügeln versehener Bleikolben. Der Elektrolyt bestand aus einer Suspension des Anisols in verdünnter Schwefelsäure.

Versuchsbedingungen:

Elektrolyt: $^1/_{20}$ Mol = 5,4 gr Anisol in 300 cm^3 n-Schwefelsäure.
Strommenge: $^1/_{20}$ von 2 Farad auf 1 Mol = 2,68 Amp.-Std.
Stromstärke: 2,68 Amp.
Stromdichte an der Anode: 0,009 Amp./cm^2.
Während der Elektrolyse findet schwache Erwärmung statt. Bei Beendigung des Versuches besitzt die Lösung schwache Gelbfärbung. Unzersetztes Anisol schwimmt mit bräunlicher Farbe obenauf.

Aufarbeitung:

Nach Durchprobieren verschiedener Aufarbeitungsmöglichkeiten wurde für die weiteren Versuche als beste Methode die erschöpfende Ausziehung des Elektrolyten mit Äther gewählt. Aus den schwach gelb gefärbten Ätherauszügen wurden schöne Nadeln von Goldkäferglanz erhalten.

1. 0,3124 gr Subst. gaben 0,6342 gr CO_2 und 0,1271 gr H_2O
2. 0,1948 gr Subst. gaben 0,4832 gr „ und 0,1002 gr „

Gefunden: 1. 65,79% C und 3,84% H
2. 66,01% „ und 3,69% „
Berechnet: Mono-methoxy-chinon 60,88% C 4,38% H
Chinhydron 66,04% „ 3,70% „

Durch Sublimation des erhaltenen Körpers entstanden gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 116° und farblose, feine, luftempfindliche Nädelchen vom Schmelzpunkt 169°, also reines Chinon und Hydrochinon. Es wurde demnach bei der Elektrolyse des Anisols nur Chinhydron gebildet.

Die Bildung des Hydrochinons neben dem Chinon rührt davon her, dass neben der Oxydation zu gleicher Zeit an der Kathode eine Reduktion des Chinons zu Hydrochinon stattfindet. Um diese Reduktion zu verhindern, wurde nun der Bleirührer (Kathode) mit einer Tonzelle gegen den Elektrolyten abgeschlossen. Es begann damit eine neue Versuchsserie:

b) *Versuche mit Diaphragma.*

Die mit Diaphragma durchgeführten Elektrolysen wurden unter denselben Bedingungen wie die früheren vorgenommen. Die Konzentration der Schwefelsäure war für den Anodenraum normal, für den Kathodenraum doppeltnormal.

Nach der Elektrolyse wurde die Lösung ausgeäthert, und es wurden aus dem Ätherauszuge gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 114° erhalten.

Elementaranalysen ergaben folgende Werte:

1. 0,2351 gr Subst. gaben 0,5737 gr CO_2 und 0,0890 gr H_2O
2. 0,1571 gr Subst. gaben 0,3842 gr „ und 0,0524 gr „

Gefunden: 1. 66,57% C 3,81% H
2. 66,72% „ 3,73% „

$C_6H_4O_2$ Berechnet: 66,65% C 3,73% H

Bei Verwendung von Diaphragma wurde also reines Benzochinon erhalten. Da als einziges Reaktionsprodukt nur Chinon gebildet wurde, so konnten die quantitativen Bestimmungen auf jodometrischem Wege durchgeführt werden. Es wurden nun eine ganze Reihe von Versuchen mit Variation der Elektrolysenbedingungen systematisch ausgeführt, um den Einfluss dieser Variationen auf die Ausbeute an Chinon zu studieren.

Tabelle I.

Einfluss der Schwefelsäurekonzentration auf die Chinonausbeute.

Elektrolyt: $^1/_{100}$ Mol Anisol = 1,1 gr in 100 cm³ Schwefelsäure.
Strommenge: 100 Amp.-Min. (5—6 Farad). Nach der Gleichung

$$C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3 + 2\,O + 4\ \text{Farad} = C_6H_4O_2 + CH_3 \cdot OH$$

sind 4 Farad erforderlich.
Stromstärke: 0,54 Amp.
Stromdichte an der Anode: 0,0036 Amp./cm².

Schwefelsäure-konzentration	$Na_2S_2O_3$ 0,1-n. cm^3	Chinon gr	Stoff-Ausbeute an Chinon %
1/10-normal	123,7	0,668	60,73
normal	145	0,783	71,18
10-normal	117,3	0,633	57,58

Tabelle II.

Einfluss von Strommenge und Stromdichte auf die Chinonausbeute an der Bleidioxydanode.

Elektrolyt: $^1/_{100}$ Mol Anisol = 1,1 gr in 100 cm^3 n-Schwefelsäure.

Strommenge Cu gr	Strommenge Amp.-Min.	$Na_2S_2O_3$ cm^3	Chinon gr	Chinon-ausbeute %	Strom-ausbeute %
a) Stromstärke 0,27 Amp.; Stromdichte 0,0018 Amp /cm^2					
0,437	22,12	59,0	0,32	29,2	86,48
0,835	42,28	87,47	0,47	39,2	60,0
1,55	78,48	111,55	0,60	54,75	36,34
2,265	114,7	105,66	0,57	51,87	29,65
2,565	129,9	95,71	0,517	46,98	23,72
b) Stromstärke 0,54 Amp.; Stromdichte 0.0036 Amp /cm^2					
0,52	26,33	65,09	0,352	31,95	79,58
0,69	34,93	95,14	0,514	46,7	87,65
1,51	76,45	141,1	0,76	69,26	59,4
1,9	96,2	146,0	0,788	71,67	49,98
2,245	113,7	120,7	0,652	59,27	34,19
c) Stromstärke 0,81 Amp.; Stromdichte 0,0054 Amp /cm^2					
0,70	35,44	52,04	0,281	25,55	47,26
1,14	57,72	82,4	0,445	40,45	45,95
1,487	75,29	104,5	0,564	51,3	44,68
1,767	89,46	100,2	0,553	50,31	36,87
2,256	114,2	70,99	0,383	34,85	20,01
d) Stromstärke 1,08 Amp.; Stromdichte 0,0072 Amp./cm^2					
0,465	23,54	33,21	0,18	16,3	45,4
0,765	38,73	56,41	0,305	27,69	46,88
1,145	57,97	87,09	0,47	42,75	48,35
1,732	87,59	118,4	0,639	58,12	43,51
2,325	117,7	119,7	0,646	58,74	32,72

Tabelle II zeigt, dass bei sehr geringer Stromdichte die Stromausnützung bis zu 90% beträgt, während sie bei steigender Stromdichte 50% nicht mehr überschreitet. Je geringer die pro Flächeneinheit entwickelte oxydative Sauerstoffmenge ist, desto grösser ist die Möglichkeit einer vollständigen Auswirkung der Oxydationskraft auf den vorhandenen Stoff. Bei höherer Stromdichte wird eben ein erheblicher Teil des entwickelten Sauerstoffes einfach in Gasform unbenützt entweichen, oder aber, die oxydative Zerstörung des Chinons macht sich in steigendem Masse geltend (s. Tab. III).

Was die Stoffausbeute an Chinon anbelangt, so macht sich hier der Einfluss der Stromdichte nicht in so starkem Masse bemerkbar wie bei der Stromausbeute.

Der Vergleich der Ausbeuten bei den verschiedenen Stromdichten ergibt folgendes:

Bei sehr geringer Stromdichte macht sich beim Beginn der Elektrolyse eine ausserordentlich starke Oxydationswirkung auf das Anisol geltend, die aber sehr rasch nachzulassen beginnt. Trägt man die Stromausbeutezahlen und die Strommengen in ein Koordinatensystem ein, so ergibt sich aus den zusammengehörigen Werten eine Kurve, die zuerst steil abfällt, um dann allmählich auf fast gleichbleibender Höhe auszulaufen.

Erhöhen wir die Stromdichte, so verschiebt sich das Bild. Die Stromausbeute bleibt längere Zeit auf ungefähr gleicher Höhe, um dann ebenfalls langsam zu sinken, und wir erhalten so eine stetig abfallende Kurve. Der oxydative Angriff bei hoher Stromdichte wirkt sich also viel gleichmässiger aus als derjenige bei geringer Stromdichte, wo die Maximalwirkung gleich bei Beginn der Elektrolyse beobachtet wird.

Die graphische Darstellung der Stoffausbeuteverhältnisse ergibt eine gleichmässig ansteigende und abfallende Kurve. Mit steigender Stromdichte nimmt die Ausbeute an Chinon allmählich ab.

Die niedere Stromdichte macht sich also durch einen intensiveren Angriff auf gelockerte Stellen des Moleküls geltend, während hohe Stromdichte stark zerstörend auf das ganze Molekül einwirkt.

Prüfung auf Methylalkohol.

Bei der Bildung des Chinons musste die Methylgruppe in irgend einer Form abgespalten werden. Aus ihr konnten ent-

stehen: Methylalkohol, Formaldehyd, Ameisensäure oder Kohlensäure. Auf Formaldehyd und Ameisensäure wurden keine positiven Reaktionen erhalten. Um auf Methylalkohol prüfen zu können, wurde die Elektrolytlösung mit Zinkstaub reduziert, um das Chinon zu eliminieren. Bei darauffolgendem Destillieren gingen einige Tropfen Flüssigkeit über. Mit den vereinigten Destillaten noch einiger Reduktionen wurde soviel Flüssigkeit zusammengebracht, um damit eine Anzahl Reaktionen durchzuführen, die deutlich ergaben, dass es sich um *Methylalkohol* handelte.

Kohlendioxydbestimmungen.

Verschiedene Elektrolysen mit je 10,8 gr Anisol ergaben als quantitative Werte: Chinon . . . . . 7,5 gr
Unverbrauchtes Anisol . . . . . 1,2 gr
8,7 gr

Die Gewichtsdifferenz von 2,1 gr konnte davon herrühren, dass nach dem Ausäthern in der wässrigen Lösung vielleicht noch Reaktionsprodukte zurückblieben, oder dass solche während der Elektrolyse entwichen. Hier kamen in Betracht Aldehyde, Fettsäuren, die in Äther schwer löslichen Säuren Oxalsäure und Bernsteinsäure, Sulfosäuren und Kohlendioxyd. Aus der wässrigen Lösung konnten nach Entfernung der Schwefelsäure keine weiteren Produkte isoliert werden.

Es wurden deshalb eine Reihe von Kohlendioxydbestimmungen durchgeführt.

Tabelle III.

Kohlendioxydbestimmungen bei Anisol an Bleidioxydanode.

Der Apparat bestand aus einem durch einen Gummistopfen luftdicht verschlossenen Bleigefäss, dessen Rührer mit einer Quecksilberdichtung versehen war. Durch eine Bohrung im Stopfen war der Innenraum des Elektrolysiergefässes mit einem Chlorcalciumrohr und an dieses anschliessend mit einem Kohlendioxydbestimmungsapparat verbunden. Eine weitere Bohrung führte zu einer Kaliumhydroxyd enthaltenden Waschflasche. Durch die ganze Apparatur wurde während des Versuches ein schwacher Luftstrom gesogen.

Elektrolyt: 1,1 gr Anisol in 100 cm^3 2-n-Schwefelsäure.
Stromstärke: 0,7 Amp.
Stromdichte an der Anode: 0,0030 Amp./cm^2.

1,1 gr Anisol kann im Maximum 3,14 gr Kohlendioxyd geben bei der Annahme, dass die Oxydation nach folgender Gleichung eintritt:

$$C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3 + 17\ O + 34\ \text{Farad} = 7\ CO_2 + 4\ H_2O\ .$$

Strommenge		CO_2	Ausbeute an CO_2	Stromausbeute
Cu gr	Amp.-Min.	gr	%	%
2,179	110,3	0,2324	7,48	36,8
2,646	134,0	0,3562	11,56	46,3
3,254	164,8	0,503	16,34	53,2
3,639	184,2	0,6632	21,54	62,7
4,215	213,4	0,8406	27,3	68,6
6,788	343,7	1,4062	45,64	71,3

Es zeigt sich also, dass schon an der Bleidioxydanode eine verhältnismässig starke Bildung von Kohlendioxyd resp. ein starker destruktiver Abbau des Chinons oder des eventuell gebildeten Ortho-Produktes, vor sich geht.

II. Oxydation von Anisol an Platinanode.

Um festzustellen, was für einen Einfluss die Verschiedenheit des Elektrodenmaterials auf die Reaktion ausübt, wurden weitere Elektrolysen mit Platinanode vorgenommen.

Als Elektrolysiergefäss diente ein Glasgefäss mit einem Platindrahtnetz von 50 cm² Oberfläche als Anode. Die Kathode bestand aus einem Bleirührer.

Versuchsbedingungen:

Elektrolyt: $^1/_{20}$ Mol = 5,4 gr Anisol in 250 cm³ n-H_2SO_4.
Strommenge: $^1/_{20}$ von 2 Farad auf 1 Mol = 2,68 Amp.-Std.
Stromstärke: 2,68 Amp.
Stromdichte: An der Anode 0,005 Amp./cm².

Aufarbeitung:

Sie wurde in derselben Weise durchgeführt wie bei den Elektrolysen an Bleielektroden. Dabei wurde wieder ohne Diaphragma Chinhydron und mit Diaphragma Chinon gefunden, und zwar in viel geringerer Menge als bei den früheren Versuchen. An Stelle von Methylalkohol konnte hier Formaldehyd festgestellt werden.

In ihren Grundzügen verläuft die Reaktion also an Blei- und Platinanode gleich. Es handelt sich darum, den quantitativen

Unterschied im Verlauf der Reaktion durch weitere systematische Titrationsversuche aufzuklären. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV.

Ausbeuteverhältnisse an Chinon beim Anisol bei Anwendung einer Platinanode.

Versuchsbedingungen:

Elektrolyt: $^1/_{100}$ Mol Anisol = 1,1 gr in 100 cm³ 2-n-H_2SO_4.
Stromstärke: 0,81 Amp.
Stromdichte: 0,0035 Amp./cm² an der Anode.

Strommenge		$Na_2S_2O_3$	Chinon	Chinon-ausbeute	Strom-ausbeute
Cu gr	Amp.-Min.	cm³	gr	%	%
0,314	15,7	0,39	0 0021	0,19	1,2
0,927	46,92	1,20	0,0065	0,65	1,3
1,278	64,71	1,77	0,0095	0,87	1,33
1,606	81,5	2,24	0,0121	1,10	1,35
2,275	115,2	3,77	0,0204	1,85	1,6
2,731	138,3	3,85	0,0208	1,89	1,36
14,142	700	3,4	0,02	1,8	0,24

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass sowohl Stoff- als auch Stromausbeute an der Platinanode sehr viel geringer sind als an der Bleianode. Auch unter Berücksichtigung der Weiteroxydation des Methylalkohols zu Formaldehyd nach der Gleichung

$$C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3 + 3\,O + 6\ \text{Farad} = C_6H_4O_2 + H \cdot CHO + H_2O$$

bleibt die Stromausbeute noch viel zu niedrig.

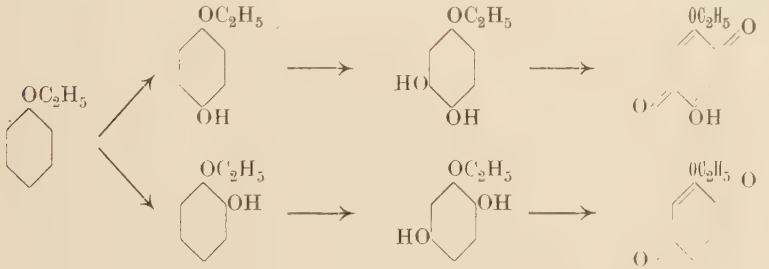
Einige Kohlendioxydbestimmungen zeigen, dass hier tatsächlich weitaus mehr Kohlendioxyd entsteht als bei den Versuchen an Bleioxydanode, dass also durch die energischere Oxydationswirkung des Platins einfach mehr Chinon zerstört wird.

II. Einfluss des Alkylrestes auf die Oxydation der Phenoläther.

A. Theoretischer Teil.

Wie die bisherigen Untersuchungen zeigen, wird beim Anisol das Methoxyl durch die im Verlauf der Elektrolyse eintretende Oxydation sehr leicht herausgeworfen. Wie verhält es sich nun bei höheren Homologen des Anisols? Haftet hier der Alkylrest so fest am Phenolsauerstoff, dass die Oxydation an anderer Stelle eintritt, oder wird das Alkyl auch hier herausgeworfen? Zur Beantwortung dieser Frage wurde zunächst das Phenetol der elektrolytischen Oxydation unterworfen.

Trat hier keine Abspaltung ein, so konnten folgende Reaktionsmöglichkeiten ins Auge gefasst werden:



Es zeigte sich aber, dass auch hier, sowohl als auch bei dem in der Folge noch untersuchten Amylphenyläther, die Abspaltung des Alkyls nicht verhindert werden kann. Die primär aus der abgespaltenen Alkylgruppe gebildeten Alkohole werden aber hier bis zu den entsprechenden Säuren, Essigsäure und Iso-Valeriansäure, weiteroxydiert. Die Oxydationsgleichungen lauten infolgedessen

$$C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5 + 4\,O + 8\ \text{Farad} = C_6H_4O_2 + CH_3 \cdot COOH + H_2O$$

und

$$C_6H_5 \cdot O \cdot C_5H_{11} + 4\,O + 8\ \text{Farad} = C_6H_4O_2 + C_4H_9 \cdot COOH + H_2O\,.$$

Die nötige Strommenge beträgt somit mindestens 8 Farad auf 1 Mol des Phenoläthers.

Beim Vergleich der verschiedenen Tabellen kann folgendes gesagt werden:

Je höher homolog der Phenoläther ist, um so geringer ist die Stoffausbeute an Chinon. Sowohl Stoffausbeute als auch Stromausbeute nehmen wieder ab, noch bevor die berechnete Strommenge durchgesandt worden ist. Das beweist, dass unter den vorhandenen Bedingungen das Endprodukt Chinon bereits weiteroxydiert wird. Die höher homologen Alkyläther werden also immer schwerer angegriffen, und die Oxydation erfordert ein immer höheres Potential. Dies bringt aber nur Nachteile, insofern dann ein stärkerer oxydativer Abbau einsetzt. Andererseits werden aber die Phenoläther mit steigendem Molekulargewicht des Alkyls auch schwerer löslich und dadurch schwerer angreifbar, was eben die Notwendigkeit eines höheren Anfangspotentials und einer immer grösseren Verdünnung der Lösung bedingt, wobei das gebildete Chinon in steigendem Masse zu Kohlendioxyd aufoxydiert wird. Dass dies der Fall ist, beweist der Vergleich der Tabellen III, VI und VIII, wenn man die Stromausbeuten an Kohlendioxyd bei gleicher Strommenge ins Auge fasst.

Bei der Oxydation an Platinanode sind die Ausbeuten an Chinon aus Anisol und Phenetol nicht sehr verschieden voneinander. Wenn sich diejenigen des Phenetols auch hier etwas besserstellen, so beruht das wohl auf der gleichen Erscheinung. Da an der Platinanode der Methylalkohol zu Formaldehyd oxydiert wird, so ist auch die Differenz in der Chinonausbeute bei der Oxydation an Platin geringer als an Blei. Ob für die erheblich destruktivere Wirkung des Platins nur das höhere Potential in Betracht kommt oder ob die Einführung der Hydroxylgruppe am Platin die Ortho-stellung bervorzugt und dadurch die Reaktion in die Bahn Brenzcatechin-Abbau drängt, kann nicht festgestellt werden, da durch das vollständige Fehlen von Brenzcatechin sichere Anhaltspunkte nicht vorhanden sind.

B. Experimenteller Teil.

Die Apparatur zur Oxydation des Phenetols und des Amylphenyläthers war die gleiche, wie sie beim Anisol verwendet wurde. Auch die Versuchsbedingungen wurden ähnlich gewählt:

Elektrolyt: $^1/_{20}$ Mol = 6,1 gr Phenetol in 300 cm³ 2-n-H_2SO_4.
Strommenge: 2 Farad = 1 O-Atom = 2,68 Amp./Std.

Stromstärke: 1,34 Amp.

Anodische Stromdichte: 0,0058 Amp.-cm².

Die Strommenge wurde absichtlich klein gewählt, da die Möglichkeit bestand, eventuelle Zwischenprodukte wie Hydrochinon-mono-äthyläther oder Brenzcatechin-mono-äthyläther zu isolieren. Schon früher wurde nämlich festgestellt, dass die Isolierung von Zwischenprodukten nur dann gelingt, wenn die Strommenge so klein gewählt wird, dass nur ein geringer Teil des Ausgangsmaterials angegriffen wird.

Da nicht von vornherein angenommen werden konnte, dass auch hier nur reines Chinhydron resp. Chinon gebildet würde, musste auch hier die Methode einer günstigsten Aufarbeitung gesucht werden. Es erwies sich aber bald, dass neben Chinon keine weiteren Produkte auftraten. Die Prüfung auf den Verbleib der Alkylgruppe wurde auch hier so durchgeführt, dass der Elektrolyt erst mit Zinkstaub reduziert und dann mit Wasserdampf destilliert wurde. Die saure Eigenschaft und vorgenommene Reaktionen zeigten deutlich, dass es sich beim Phenetol um Essigsäure und beim Amylphenyläther um Iso-Valeriansäure handelte.

Es handelte sich also im weiteren nur noch darum, zu untersuchen, in welcher Weise die quantitativen Verhältnisse bei der Elektrolyse durch die höhere Homologität des Alkyls beeinflusst werden. Über diese Frage geben die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Versuche genügenden Aufschluss.

Tabelle V.

Die Ausbeute an Chinon beim Phenetol unter Anwendung einer Bleidioxydanode.

Elektrolyt: $^1/_{100}$ Mol = 1,2 gr Phenetol in 100 cm³ 2-n-H_2SO_4.
Stromstärke: 0,27 Amp.
Stromdichte an der Anode: 0,0012 Amp./cm².

Strommenge		$Na_2S_2O_3$ 1/10-n	Chinon	Stoff-ausbeute	Strom-ausbeute
Cu gr	Amp.-Min.		gr	%	%
0,44	22,28	13,76	0,074	6,7	39,6
0,765	38,73	57,94	0,313	28,41	96,0
1,46	73,92	100,9	0,558	50,65	89,9
1,707	86,43	106,4	0,574	52,04	79,22
2,185	110,6	67,57	0,365	33,10	39,32

Die Stoffausbeute stellte sich beim Phenetol auf etwa zwei Drittel derjenigen beim Anisol. Die Stromausbeute ist, vielleicht nur, weil hier noch niedrigere Stromdichte besteht, etwas besser als beim Anisol. Dass auch hier viel Chinon zerstört wird, bezeugt die Tabelle der Kohlendioxydbestimmungen beim Phenetol:

Tabelle VI.

Kohlendioxydbestimmungen beim Phenetol an Bleidioxydanode.

Die Apparatur war dieselbe wie beim Anisol.
Elektrolyt: $^1/_{100}$ Mol = 1,2 gr Phenetol in 100 cm³ 2-n-H_2SO_4.
Stromstärke: 0.7 Amp.
Stromdichte an der Anode: 0,0030 Amp./cm².
Nach der Gleichung

$$C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5 + 20\,O + 40\,\text{Farad} = 8\,CO_2 + 5\,H_2O$$

entstehen im Maximum 3,46 gr Kohlendioxyd aus 1,2 gr Phenetol.

Strommenge		CO_2	Stoff-ausbeute	Strom-ausbeute
Cu gr	Amp.-Min.	gr	%	%
1,12	56,71	0,038	1,08	10,22
2,47	125,0	0,432	12,27	60,4
3,21	162,5	0,725	20,6	83,8
7,61	385,3	1,93	55,7	93,1

Darstellung von Amylphenyläther.

Der für die nun folgenden Oxydationsversuche verwendete Amylphenyläther wurde nach Angaben in der Literatur dargestellt.[1])

23,5 gr Phenol, 50 gr Amyljodid und 20 gr Natriumhydroxyd wurden mit wenig Alkohol in einem Kölbchen am Rückflusskühler erhitzt, bis sich der Amyl-phenyläther als klare Schicht an der Oberfläche abschied. Mit Hilfe des Scheidetrichters wurde das Reaktionsprodukt von der übrigen Lösung getrennt und, nachdem es mit Natriumthiosulfat vom vorhandenen Jod befreit worden war, der Destillation unterworfen.

[1]) *Cahours*, A. **88**, 227 (1855). — *Orndorf. Hopkins* Am. **15**, 521 (1893). *Eykman*, R. **12**, 181 (1893).

Der Amyl-phenyläther ist eine farblose, schwach ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 215°.

Die Elektrolysen wurden nach folgendem Ansatz durchgeführt:
Elektrolyt: $^1/_{20}$ Mol = 8,21 gr Amylphenyläther in 400 cm³ 2-n-H_2SO_4.
Strommenge: 4 Farad = 5,36 Amp.-Std.
Stromstärke: 1,34 Amp.
Anodische Stromdichte: 0,0058 Amp./cm².

Trotzdem starke Variationen in den Elektrolysenbedingungen vorgenommen wurden, konnte der Reaktionsverlauf auch hier nicht beeinflusst werden und bewegte sich demnach in der Bahn: Abspaltung des Alkyls — Bildung von Chinon. Als Reaktionsprodukt aus der abgespaltenen Alkylgruppe wurde im Wasserdampfdestillate des reduzierten Elektrolyten Iso-Valeriansäure gefunden.

Chinonausbeute und Kohlendioxydausbeute ergänzen sich auch hier wieder zu der Tatsache, dass mit steigendem Molekulargewicht des Alkyls ein vermehrter oxydativer Abbau zutage tritt.

Tabelle VII.

Ausbeutebestimmungen bei Amylphenyläther an Bleidioxydanode.

Elektrolyt: $^1/_{100}$ Mol Amylphenyläther = 1,64 gr in 100 cm³ 2-n-H_2SO_4.
Stromstärke: 0,27 Amp.
Stromdichte: 0,0012 Amp./cm².

Strommenge		$Na_2S_2O_3$ 1/10 n	Chinon	Stoff-ausbeute	Strom-ausbeute
Cu gr	Amp.-Min.		gr	%	%
0,948	48,0	55,6	0,30	27,2	73,1
1,404	71,07	87,8	0,474	43,0	78 0
1,933	97,87	91,0	0,491	44,6	58,1
2.60	131,6	74,9	0,404	35,8	35,9
3,587	181,6	72,1	0,39	35,4	24,0

Hand in Hand gehend mit der stetigen Abnahme der Ausbeute an Chinon steigt die Ausbeute an Kohlendioxyd.

Tabelle VIII.

Kohlendioxydbestimmungen bei Amylphenyläther an Bleidioxydanode.

Elektrolyt: 1,64 gr in 100 cm³ 2-n-Schwefelsäure.
Stromstärke: 0,7 Amp.
Stromdichte: 0,003 Amp./cm².

Strommenge Cu gr	Strommenge Amp.-Min.	CO_2 gr	Stoffausbeute %	Stromausbeute %
0,974	49,32	0,058	1,2	24,1
2,438	123,44	0,423	8,8	65,6
4,042	204,6	0,744	15,38	71,1

Was den Einfluss der Platinelektrode anbetrifft, so sind die Ausbeutedifferenzen bei Anisol und Phenetol nicht erheblich. Die Chinonmenge ist beinahe die gleiche, während die Stromausbeute infolge des Oxydationsunterschiedes Formaldehyd-Essigsäure auch am Platin für das Phenetol etwas besser bleibt.

Tabelle IX.

Chinonausbeute beim Phenetol an Platinanode.

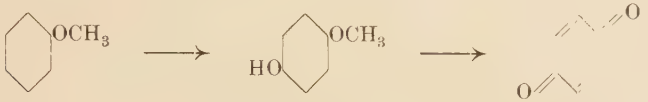
Elektrolyt: $^1/_{100}$ Mol = 1,2 gr in 100 cm³ 2-n-Schwefelsäure.
Stromstärke: 0,27 Amp.
Stromdichte: 0,0012 Amp./cm².

Strommenge Cu gr	Strommenge Amp.-Min.	$Na_2S_2O_3$	Chinon gr	Stoffausbeute %	Stromausbeute %
0,3	15,19	0,90	0,005	0,45	2,03
0,542	27,44	1,05	0,006	0,54	2,5
0,885	44,81	1,95	0,011	1,06	2,8
1,302	65,92	4,1	0,022	2,02	4,0
2,055	104,0	4,57	0,025	2,26	2,83

III. Elektrolytische Oxydation von Hydrochinon-monomethyläther und Hydrochinon-di-methyläther.

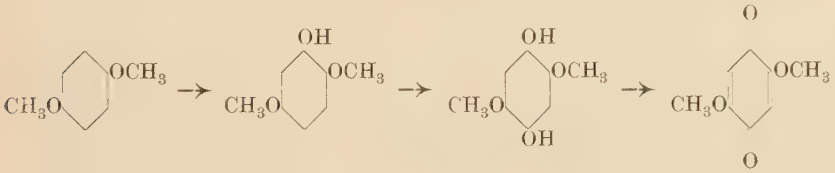
A. Theoretischer Teil.

Bei der Oxydation des Anisols muss als Zwischenstufe der Hydrochinon-mono-methyläther entstehen nach der Formulierung



Dass dies tatsächlich der Fall ist, zeigt der ausnehmend glatte Reaktionsverlauf bei der Oxydation des Hydrochinon-monomethyläthers, bei dem mit dem Anderthalbfachen der berechneten Strommenge die theoretische Chinonausbeute erzielt wird. Dieser Verlauf der Reaktion beweist, dass der Verseifung der Methoxygruppe der Eintritt des Hydroxyls in Para-Stellung vorangeht. So wird es verständlich, dass die Ausbeute an Hydrochinon aus Anisol viel besser ist als aus Phenol.

Um die Möglichkeit zu prüfen, ob durch Einführung einer zweiten Methylgruppe in den noch freien Hydroxylrest eine Änderung im Reaktionsverlauf bewirkt werden könnte, etwa nach folgender Richtung



$$C_6H_4(O \cdot CH_3)_2 + 3\,O + 6\,\text{Farad} = C_6H_2O_2(O \cdot CH_3)_2 + H_2O\,,$$

wurde auch der Hydrochinon-di-methyläther der Elektrolyse unterworfen. Aber die Abspaltung der Alkylgruppe liess sich auch hier nicht verhindern. Beim Vergleich der Tabellen X und XI lässt sich allerdings ersehen, dass durch den Eintritt der zweiten Methylgruppe die Oxydierbarkeit zu Chinon und die Abspaltung des Methyls erheblich erschwert wird.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Bildung von Benzochinon bei allen untersuchten Phenolalkyläthern sowie bei Hydrochinon-mono- und -di-methyläther eintritt, und dass ausser

sekundärer Oxydation der durch Verseifung entstandenen Alkohole und tiefgreifender Oxydation des Benzolkernes keine weiteren Reaktionen stattfinden. Die bekannte eminente Oxydationskraft der Anode strebt auch bei diesen Benzolabkömmlingen immer nach demselben Ziel: Para-chinon einerseits und Brenzcatechin-Abbau andererseits. Das wichtigste und interessanteste Ergebnis bildet die Tatsache, dass Anisol eine höhere Ausbeute an Chinon liefert als Phenol. Eine genügende Erklärung dafür bietet die intermediäre Bildung von Hydrochinon-mono-methyläther. Für die stärker zerstörende Wirkung der Platinanode kann einerseits das höhere Potential des an Platinanoden entwickelten Sauerstoffs in Betracht kommen. Andererseits kann auch die Annahme, das Platin begünstige den Eintritt des neuen Hydroxyls in Ortho-Stellung zur Alkoxygruppe, wodurch Brenzcatechinabkömmlinge entstehen, die ihrerseits rasch abgebaut werden, geltend gemacht werden.

B. Experimenteller Teil.

Darstellung von Hydrochinon-mono- und -di-methyläther.[1])

Zur Darstellung wurden 2 Teile Hydrochinon, 1 Teil Kaliumhydroxyd und 3 Teile Methyljodid mit etwas Methylalkohol während einer halben Stunde auf 110° erhitzt. Der neben dem Monomethyläther entstehende Di-methyläther wurde, da er wasserdampfflüchtig ist, aus der alkalischen Lösung auf diesem Wege entfernt. Der durch Ansäuern der zurückbleibenden Lösung freigemachte Hydrochinon-mono-methyläther bildet schwach rosa gefärbte, flimmerige Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 53° und Siedepunkt 234°. Der aus farblosen Krystallen bestehende Di-methyläther besitzt einen Schmelzpunkt von 56°.

Die Versuchsbedingungen für die ersten qualitativen Elektrolysen waren die folgenden:

Elektrolyt: $^1/_{20}$ Mol = 6,2 gr Hydrochinon-mono-methyläther resp. 6,9 gr Hydrochinon-di-methyläther in 400 cm³ 2-n-Schwefelsäure.

Strommenge: 2 Farad = 2,68 Amp.-Std.

Stromstärke: 0,67 Amp.

Stromdichte: 0,003 Amp./cm².

[1]) A. **177**, 339 (1875); **200**, 254 (1880); B. **14**, 1989 (1881); Am. **5**, 177; **11**, 939.

Die Aufarbeitung wurde den früheren Versuchen analog ausgeführt.

Über den quantitativen Verlauf der Oxydation beim Mono- und beim Di-methyläther des Hydrochinons geben die untenstehenden Tabellen Aufschluss.

Tabelle X.

Ausbeute an Chinon bei Hydrochinon-mono-methyläther an Bleidioxydanode.

Elektrolyt: $^1/_{100}$ Mol = 1.24 gr in 100 cm³ 2-n-Schwefelsäure.
Stromstärke: 0,27 Amp.
Stromdichte: 0,0012 Amp./cm².

Strommenge Cu gr	Strommenge Amp.-Min.	$Na_2S_2O_3$ cm³	Chinon gr	Stoffausbeute %	Stromausbeute %
0,326	16,51	70,0	0,378	34,3	68,0
0,797	40,35	169,4	0,915	83,7	67,5
1,077	53,29	197,6	1,078	99,79	69,19

Tabelle XI.

Elektrolyt: 1,38 gr Hydrochinon-di-methyläther.
(Übrige Bedingungen wie bei Tab. X.)

Strommenge Cu gr	Strommenge Amp.-Min.	$Na_2S_2O_3$	Chinon	Stoffausbeute %	Stromausbeute %
0,974	49,36	36,1	0,195	17,7	12,1
1,245	63,03	52,2	0,282	25,6	13,0
1,91	96,70	85,1	0,46	41,8	14,0
2,34	118,5	97,2	0,525	47,7	13,3

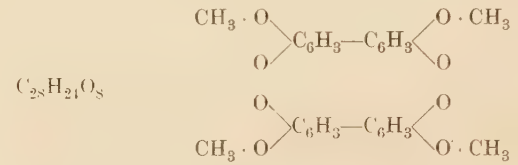
Der Vergleich der Stromausbeuten bei Mono- und Di-methyläther zeigt, dass beim Di-methyläther der Angriff auf das Molekül viel schwerer vor sich gehen muss als beim Mono-methyläther, und dass infolge dessen wahrscheinlich eine grössere Menge des entwickelten Sauerstoffes unbenützt entweicht.

IV. Elektrolytische Oxydation von Brenzcatechin-monomethyläther und Brenzcatechin-di-methyläther.

(Guajakol und Veratrol.)

A. Theoretischer Teil.

Bei der Oxydation von Guajakol mit einem Ferment, der von ihm gefundenen Lakkase, erhielt *G. Bertrand*[1]) ein Tetraguajakochinon, dem er folgende Formel gibt:



$C_{28}H_{24}O_8$

Angesichts der Tatsache, dass sehr häufig elektrochemische und biochemische Oxydationen dieselben Produkte ergeben[2]), war es sehr interessant, zu untersuchen, wie die elektrochemische Oxydation beim Guajakol verläuft, und ob dabei eventuell dieses *Bertrand*'sche Chinon erhalten werden kann. Trotz mannigfaltiger Versuche fanden sich aber keine Anzeichen, die auf das Vorhandensein dieses Körpers schliessen liessen.

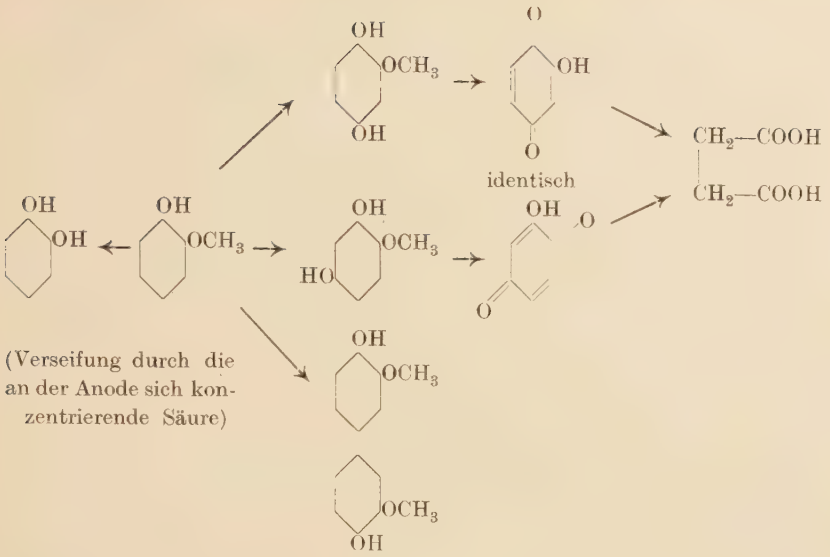
Die Untersuchung hat ergeben, dass folgendes Schema für den Reaktionsverlauf aufgestellt werden kann:

Schema für die elektrolytische Oxydation des Guajakols.

Bei der Oxydation des Guajakols konnte das „Di-guajakol", das vielleicht als Zwischenprodukt entsteht, in der Anfangsphase der Elektrolyse isoliert werden. Ob es bei weiterer Oxydation

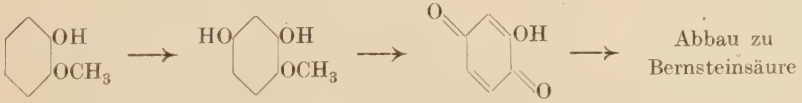
[1]) *G. Bertrand*, Action de la laccase sur le gaiacol. C. **1**, 445 (1904); C. R. **137**, 1269 (1903).

[2]) *Fr. Fichter*, Z. El. Ch. **27**, 487 (1921).



durch Trennung der Kerne weiter abgebaut wird, wurde nicht untersucht. Beim Brenzcatechin konnte bei vorgenommenen Versuchen die Bildung eines ähnlichen Produktes nicht festgestellt werden. Das in Betracht fallende „Di-brenzcatechin", das aus dem Di-guajakol durch Entmethylieren dargestellt wurde, ist sehr empfindlich. Es kann deshalb angenommen werden, dass dasselbe, wenn es überhaupt gebildet wird, rasch der Weiteroxydation und Zerstörung anheimfällt. Guajakol verhält sich also mehr analog dem Phenol als dem Brenzcatechin.

Interessant ist die Feststellung aus vergleichenden Versuchen, dass bei der Oxydation des Guajakols mehr Bernsteinsäure erhalten wird als beim Brenzcatechin. Die Beobachtung, dass die Oxydation von Anisol zu Chinon glatter verläuft als die von Phenol zu Chinon, findet hier ihr Analogon, indem Guajakol offenbar leichter zu Oxy-chinon oxydiert wird als Brenzcatechin, was die bessere Ausbeute an Bernsteinsäure erklärt. Es ist möglich, dass hier wie beim Anisol die Hydroxylgruppe direkt in Para-stellung zur Methoxy-gruppe eintritt; natürlich ist die andere Möglichkeit, Eintritt der Hydroxylgruppe in p-Stellung zur vorhandenen, auch in Betracht zu ziehen.



Die Entstehung des Di-guajakols zeigt, wenn wir die Konstitution richtig gedeutet haben, dass der Eingriff auch in Parastellung zu der noch freien Hydroxylgruppe stattfindet.

Was das Veratrol anbelangt, so tritt auch hier ähnlich wie beim Guajakol durch die sich an der Anode konzentrierende und erwärmende Säure zum Teil Verseifung bis zu Brenzcatechin ein, die auch durch starkes Kühlen nicht vollständig verhindert werden kann. Aus der in den ersten Stufen der Elektrolyse auftretenden Ölschicht konnten hier zwei Produkte isoliert werden:

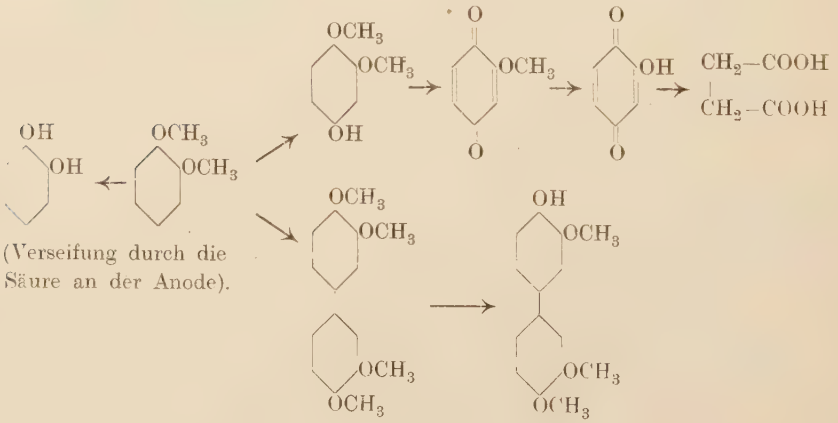
1. das „Di-veratrol"

nachgewiesen durch Bestimmung der Methoxygruppen und Mischschmelzpunkt mit dem aus Di-guajakol durch Methylieren erhaltenen Di-veratrol;

2. ein Körper, der eine Methylgruppe weniger enthielt als das Di-veratrol

Es findet also hier eine partielle Abspaltung der Methylgruppe statt. Ob diese Abspaltung bis zu Di-guajakol geht, kann nicht behauptet werden, da letzteres bei den Elektrolysen des Veratrols nicht gefunden wurde. Die Oxydation des Veratrols geht also über folgende Zwischenstufen:

Verlauf der Oxydation beim Veratrol.



(Verseifung durch die Säure an der Anode).

Ein prinzipieller Unterschied in der elektrolytischen Oxydation des Brenzcatechins seinen Mono- und Di-Alkyläthern gegenüber besteht also nicht. Das vollständige Fehlen eines Di-brenzcatechins lässt sich sehr leicht durch dessen Unbeständigkeit erklären. Damit hängt wohl auch zusammen, dass bei den Oxydationsversuchen mit Guajakol kein Produkt erhalten wurde, das nur noch eine Methylgruppe enthält.

B. Experimenteller Teil.

I. Darstellung von Tetra-guajako-chinon nach Bertrand.

Um den Körper zum Vergleich mit dem elektrolytischen Reaktionsprodukt zu erhalten, wurde die Darstellung nach *Bertrand* unternommen. Das Enzym wurde in Form des ausgepressten Saftes des Pilzes „Lactaria piperita" zur wässrigen Guajakollösung zugegeben, und ein lebhafter Luftstrom durch die Lösung geführt. Die Lösung färbte sich intensiv dunkelviolett und schied einen violetten Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert und zur Entfernung von Verunreinigungen in Eisessig gelöst, dann wieder mit Wasser ausgefällt. Der so erhaltene violette Körper wies einen Schmelzpunkt von 133° auf, und stimmte in den Eigenschaften und im Verhalten mit den Angaben *Bertrands* überein.

Ausgeführte Mikroanalysen ergaben folgende Werte:

1. 2,131 mgr Subst. gaben 5,350 mgr CO_2 und 1,01 mgr H_2O
2. 3,427 mgr Subst. gaben 8,624 mgr „ und 1,57 mgr „

$C_{28}H_{24}O_8$	Ber.	C 68,85%	H 4,91%
	Gef. 1.	„ 68,51%	„ 5,29%
	2.	„ 68,65%	„ 5,13%

Durch Reduktion des Chinons mit Zink in essigsaurer Lösung wurde das auch von Bertrand dargestellte Tetra-guajako-hydrochinon erhalten. Die weissen Flocken wiesen einen Schmelzpunkt von 112° auf (Bertrand 115° bis 120°).

II. Elektrolytische Oxydation von Guajakol an Bleidioxydanoden in schwefelsaurer Lösung.

Versuchsbedingungen:

Die Oxydation des Guajakols wurde im Bleigefäss als Anode mit Bleirührer als Kathode vorgenommen.

Elektrolyt: $^1/_{10}$ Mol = 12,4 gr Guajakol in 400 cm³ 2-n-H_2/SO_4.
Strommenge: 2 Farad = 5,36 Amp.-Std. (später gesteigert).
Stromstärke: 1,4 Amp.
Stromdichte: 0,0058 Amp./cm².

Während der Elektrolyse tritt unter Dunkelbraunfärbung Temperaturerhöhung ein. An der Oberfläche bildet sich eine starke harzige Ölschicht, die bei der Weiterführung der Elektrolyse grösstenteils wieder verschwindet.

Die Aufarbeitung der Ölschicht und des wässrigen Elektrolyten wurde getrennt durchgeführt.

a) *Untersuchung der wässrigen Lösung.*

Nach dem Abheben der Harzschicht wurde der wässrige Elektrolyt mit Äther ausgezogen. Eine Probe des Auszuges gab Reaktionen auf Brenzcatechin. Im Ätherauszuge bildete sich ausserdem eine farblose Krystallmasse, die einen Schmelzpunkt von 194° aufwies.

Nach dem Ausäthern wurde die Lösung mit Bariumkarbonat behandelt, um die Schwefelsäure zu entfernen und das Filtrat eingedampft. Dabei wurden aber ausser einer geringen Menge der gleichen Krystalle vom Schmelzpunkt 194° keine weiteren Produkte gefunden.

Um grössere Ausbeuten an den oben erwähnten Krystallen zu erhalten, musste die Strommenge bedeutend erhöht werden. Erst bei einer Steigerung auf etwa 12 Farad wurden die Ausbeuten wesentlich besser. Der Schmelzpunkt schwankte zwischen 185° und 195°, und die Krystalle zeigten stark saure Reaktion.

Vorgenommene Elementaranalysen ergaben, dass es sich um ein Gemisch von Bernsteinsäure und Fumarsäure handelte.

1. 0,2134 gr Subst. gaben 0,3206 gr CO_2 und 0,0898 gr H_2O
2. 0,1925 gr Subst. gaben 0,2883 gr „ und 0,0767 gr H_2O

$C_4H_6O_4$ Bernsteinsäure	Ber.	C 40,66%	H 5,12%
$C_4H_4O_4$ Fumarsäure		„ 41,37%	„ 3,47%
	Gef. 1.	„ 40.99%	„ 4,71%
	2.	„ 40,86%	„ 4,46%

Die bisherigen Versuche waren ohne Diaphragma ausgeführt worden. Um die an der Kathode auftretende Reduktion der Fumarsäure zu verhindern, wurde bei weiteren Elektrolysen mit Diaphragma gearbeitet. Die Säure, die bei diesen Versuchen erhalten wurde, wies einen Schmelzpunkt von 200° auf und war Fumarsäure.

1. 0,1543 gr Subst. gaben 0,2322 gr CO_2 und 0,0534 gr H_2O
2. 0,2836 gr Subst. gaben 0,4275 gr CO_2 und 0,1047 gr H_2O

$C_4H_4O_4$ Fumarsäure	Ber.	C 41,37%	H 3,47%
	Gef. 1.	„ 41,05%	„ 3.87%
	2.	„ 41,12%	„ 4,13%

Da *Fr. Fichter* und *Fr. Ackermann*[1]) aus Brenzcatechin durch elektrochemische Oxydation Fumarsäure bezw. Bernsteinsäure erhielten, so verläuft die Oxydation des Guajakols offenbar so, dass in irgend einer Phase der Elektrolyse das Methyl abgespalten wird und dann derselbe Weg eingeschlagen wird wie beim Brenzcatechin.

Nun war noch die Frage zu beantworten, ob die Ausbeuten an Säuren bei der Oxydation des Guajakols und derjenigen des Brenzcatechins gleich sind. Die vergleichenden Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt:

In erster Linie war festzustellen, ob beim Guajakol ohne oder mit Diaphragma eine grössere Ausbeute an Säure erzielt werden konnte:

Elektrolysenbedingungen:

Elektrolyt: $^1/_{20}$ Mol = 6,2 gr Guajakol in 200 cm³ 2-n-H_2SO_4.

Strommenge: 12 Farad = 16,1 Amp.-Std.

Stromstärke: 1 Amp.

Stromdichte: 0,0043 Amp./cm².

[1]) *Fr. Fichter* und *Fr. Ackermann*, H. Ch. A. **2**, 584 (1919). — *Franz Ackermann*, Diss. Basel. 1918.

Dabei wurden erhalten:

Ohne Diaphragma	Mit Diaphragma
2,2 gr des Gemisches von Bernstein- und Fumarsäure	2,5 gr Fumarsäure

Die Vergleichselektrolysen von Brenzcatechin und Guajakol wurden daher mit Diaphragma ausgeführt. Die Bedingungen waren im übrigen die gleichen wie bei den vorhergehenden Versuchen. Dabei ergaben sich folgende Ausbeutezahlen:

	Aus 5,5 gr Brenzcatechin ($^1/_{20}$ Mol)	Aus 6,2 gr Guajakol ($^1/_{20}$ Mol)
1. Versuch	2,1 gr Säure	2,44 gr Säure
2. Versuch	2,2 gr Säure	2,6 gr Säure
3. Versuch	2,2 gr Säure	2,4 gr Säure

Aus diesen Werten lässt sich ersehen, dass beim Guajakol die Ausbeute an Fumarsäure stets etwas grösser ist als beim Brenzcatechin.

Da beim Guajakol die Reaktion in ganz ähnlicher Richtung verläuft wie beim Brenzcatechin, so wird auch hier durch den Abbau eine nicht unbeträchtliche Menge Kohlendioxyd entstehen. Über die Menge des entwickelten Kohlendioxyds bei der fortschreitenden Oxydation gibt die folgende Tabelle Aufschluss:

Tabelle XII.

Bestimmung des bei Guajakol an Bleidioxydanode entwickelten Kohlendioxyds.

$C_7H_8O_2 + 16\,O + 32$ Farad $= 7\,CO_2 + 4\,H_2O$. Danach geben 1,24 gr Guajakol im Maximum 3,08 gr CO_2.

Elektrolyt: $^1/_{100}$ Mol = 1,24 gr in 100 cm³ 2-n-Schwefelsäure.
Stromstärke: 0,53 Amp.
Stromdichte: 0,0032 Amp./cm².

Strommenge		CO_2 gr entwickelt	Stoff-ausbeute	Strom-ausbeute
Cu gr	Amp.-Min.		%	%
0,663	33,58	0,0335	1,08	16,64
1,984	100,5	0,207	6,72	34,44
3,221	163,1	0,3525	11,44	36,13
5,810	294,18	0,847	27,5	48,22
7,432	376,3	1,244	40,39	54,01

b) *Aufarbeitung der öligen Schicht.*

Um die Produkte, die in der harzigen Ölschicht enthalten waren, von noch anhaftender Schwefelsäure zu befreien, wurde dieselbe in Äther gelöst. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde dann das zurückbleibende schwarzbraune Öl der Vakuumdestillation unterworfen:

Bei etwas über 100° ging eine erhebliche Menge unangegriffenes Guajakol in die Vorlage über. Bei etwa 145° wurde im Kolbenhals ein Beschlag von feinen farblosen Nädelchen erhalten, die den Schmelzpunkt 104° zeigten und sich durch vorgenommene Reaktionen als Brenzcatechin erwiesen.

Von 180° bis 240° konnte ein zähflüssiges Harz aufgefangen werden, das in der Vorlage zu einer schwach gelblich gefärbten durchsichtigen Masse erstarrte. Durch mehrmaliges Destillieren im Vakuum konnte ein Siedepunkt erhalten werden, der nur noch zwischen 210° bis 220° schwankte.

Mit konzentrierter Schwefelsäure gab das Harz eine smaragdgrüne Färbung. Elementaranalysen ergaben folgende Werte:

1. 0,1028 gr Subst. gaben 0,2545 gr CO_2 und 0,0537 gr H_2O
2. 0,1496 gr Subst. gaben 0,3722 gr „ und 0,0775 gr „

a. $C_{14}H_{14}O_4$

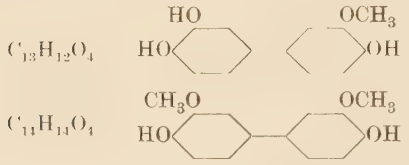
b. $C_{13}H_{12}O_4$

Ber. a. C 68,27% H 5,73%
b. „ 67,22% H 5,21%

Gef. 1. C 67,55% H 5,65%
2. „ 67,87% H 5,78%

Die Bestimmung der Methoxygruppen wurde nach *L. Zeisel*[1]) durchgeführt. Diese zuverlässige Methode beruht auf der Überführung des Methyls der Methoxygruppe durch Jodwasserstoffsäure in Jodmethyl und Bestimmung des Jodes der durch Umsetzung des Methyljodids mit alkoholischem Silbernitrat erhaltenen Doppelverbindung von Silberjodid und Silbernitrat, bezw. des aus der Doppelverbindung erhaltenen Silberjodids.

0.2231 gr Subst. gaben 0,3940 gr AgJ



$C_{13}H_{12}O_4$ Ber. $1\text{-}O \cdot CH_3$ = 13,37%
$2\text{-}O \cdot CH_3$ = 25,21%

$C_{11}H_{11}O_4$ Gef. 23,34%

Der Körper war offenbar noch ein Gemenge; er war in Alkali löslich und enthielt noch freie Hydroxylgruppen. Deshalb wurden zur besseren Identifizierung verschiedene Derivate dargestellt:

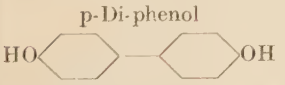
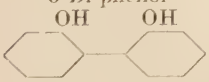
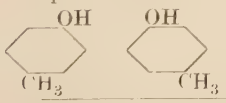
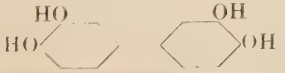
1. Darstellung des Acetylderivates.

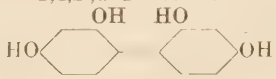
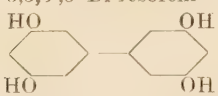
2 gr des Harzes wurden mit 4 gr Essigsäureanhydrid und 1 gr geschmolzenem Natriumacetat eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die gelbgefärbte Flüssigkeit wurde dann in Eiswasser gegossen und erstarrte nach einiger Zeit beim Ritzen mit einem Glasstabe krystallin. Aus Wasser konnte das Produkt nicht umkrystallisiert werden, da sich das ganze in eine harzige Masse verwandelte. In Alkohol ist der Körper schwer löslich, wird aber daraus als weisse körnige Masse erhalten, in Äther und Benzol ist er sehr leicht löslich.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wurde ein konstanter Schmelzpunkt von 198° erhalten. Dieser hohe Schmelzpunkt ist recht auffällig, wie sich aus der Zusammenstellung der Schmelzpunkte verschiedener analoger Verbindungen ergibt.

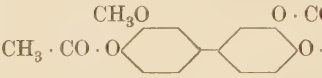
[1]) M. **6**, 989 (1885); M. **7**, 406 (1886).

Zusammenstellung der Schmelzpunkte von Phenolen und Derivaten derselben.

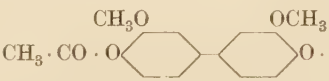
		Acetyl-deriv.	Benzoyl-deriv.		Methyläther		
Phenol	43°	flüssig			flüssig		
Brenzcatechin	104°	„Nadeln"	Mono-benzoyl 130°	Di-benzoyl 84°	Mono-methyl 28°	Di-methyl 15°	Acetyl-guajakol flüssig
Resorcin	118°	flüssig	117°		flüssig		
Hydrochinon	169°	123°	199°		Mono-methyl 53°	Di-methyl 56°	
p-Di-phenol 	272°	160°			172°		
o-Di-phenol 	109°	95°			155°		
o-Di-kresol	161°	135°					
p-Di-kresol 	153°	88°					
Di-guajakol	166°	198°	203°		Tetra-methyl 130°		
3,4,3′,4′ Di-brenzcatechin 	134°	161°			130°		

		Acetyl-deriv.	Benzoyl-deriv.	Methyläther	
2,4,2′,4′ Di-resorcin 	221°	120°	163°		
3,5,3′,5′ Di-resorcin 	310°		200°	Di-methyl 76° (67)	Tetra-methyl 103°

1. 2,941 mgr Subst. gaben 6,960 mgr CO_2 und 1,52 mgr H_2O
2. 0,1468 gr Subst. gaben 0,3511 gr „ und 0,0700 gr „

a. $C_{19}H_{18}O_7$ 

Ber. a. C 63,67% H 5,06%
b. „ 65,43% H 5,49%

b. $C_{18}H_{18}O_6$ 

Gef. 1. „ 65,05% „ 5,82%
2. „ 65,24% „ 5,34%

2. *Darstellung des Di-guajakols* (durch Rückverseifung des Acetylproduktes).

1 gr des Acetylderivates wurde mit 10 cm³ doppeltnormaler Natronlauge etwa eine Viertelstunde gekocht und dann die klare, braune Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Aus der schwach rosagefärbten sauren Lösung fielen beim Erkalten gelblich gefärbte Krystallblättchen aus. Infolge der grösseren Reinheit war das Produkt nunmehr also krystallisiert erhalten worden. Auch dieser Körper konnte nicht aus Wasser umkrystallisiert werden, da er nur zu einer dunklen Harzmasse zusammenfloss.

Beim Umkrystallisieren aus Alkohol bildeten sich feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 166°. Trotz vielmaligem Umkrystallisieren blieb der Körper schwach gelbgefärbt. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine schöne Grünfärbung; mit Ferrichlorid wurde Orangefärbung erhalten.

1. 3,752 mgr Subst. gaben 9,385 mgr CO_2 und 2,01 mgr H_2O
2. 0,2013 gr Subst. gaben 0,5167 gr „ und 0,1045 gr „

$C_{14}H_{14}O_4$ Ber. C 68,27% H 5,73%
Gef. 1. „ 68,24% „ 6,00%
2. „ 68,43% „ 5,81%

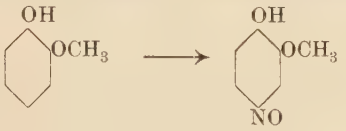
Bestimmung der Methoxygruppen:

1. 0,1432 gr Subst. gaben 0,2707 gr AgJ
2. 0,2132 gr Subst. gaben 0,4044 gr „

$C_{14}H_{14}O_4$ Ber. $2\,O \cdot CH_3 = 25{,}21\%$
Gef. 1. 24,98%
2. 25,07%

Nachweis der Stellung von Hydroxyl- und Methoxygruppe zur Diphenylbindung.

H. Rupe[1]) hat bei der Behandlung von Guajakol mit Äthylnitrit ein Para-nitroso-guajakol erhalten, bei dem der Eintritt der Nitrosogruppe nur in Parastellung zur Hydroxylgruppe erfolgt:



Findet nun bei der Elektrolyse des Guajakols der Zusammentritt der beiden Kerne in Parastellung- zur Methoxygruppe statt, so darf angenommen werden, dass das gebildete Di-guajakol ein Nitroso-derivat bildet nach:

Steht hingegen die Hydroxylgruppe in p-Stellung zur Kernbindung, so wird aller Wahrscheinlichkeit nach die Bildung eines solchen Nitrosoproduktes nicht eintreten:

Der Versuch wurde ausgeführt, indem 1 gr Di-guajakol in wenig wasserfreiem Methylalkohol gelöst und mit der Lösung von 1 Mol Natrium in 15 Teilen Methylalkohol versetzt wurde. Nach Zusatz von 1 Mol Äthylnitrit wurde das ganze einige Zeit im Bombenrohr unter Druck erhitzt. Nach Beendigung des Versuches wurde aber das gesamte Di-guajakol in unverändertem Zustande zurückerhalten.

Es muss also angenommen werden, dass kein Nitrosoderivat gebildet wird, womit die Parastellung der Hydroxylgruppe zur

[1]) B. **30**, 2444 (1897).

Bindung der Kerne erwiesen sein dürfte. Es wäre überdies nicht erklärlich, warum hier im Gegensatz zum Anisol (siehe dort) in der Parastellung zur Methoxygruppe Di-phenylbindung eintreten würde. Für Di-phenylbindung in Parastellung zu einer Hydroxylgruppe bietet dagegen schon Phenol ein Beispiel.

Versuch einer synthetischen Darstellung des Di-guajakols.

Da durch Verkochen von Diazoverbindung in wässriger Lösung die entsprechenden Phenole dargestellt werden können, so wurde angenommen, dass auf diese Weise durch Diazotieren des Di-anisidins mit nachfolgendem Verkochen der Diazolösung das Di-guajakol gebildet werde.

In der Patentliteratur ist ein ähnliches Verfahren bekannt, nach dem Diazoanisol in Guajakol übergeführt werden kann[1]). Nach *R. Hirsch*[2]) wird durch Verkochen von diazotiertem Benzidin auch das entsprechende Di-phenol erhalten.

Was nun das Di-anisidin anbelangt, so wurde hier der Versuch wie folgt ausgeführt:

Di-Anisidin wurde in schwefelsaurer Lösung mit einer titrierten Nitritlösung diazotiert. Die dunkelgefärbte Diazolösung wurde dann längere Zeit gekocht, wobei starke Schaumbildung auftrat. Nach dem Erkalten der Lösung schied sich ein braunes, amorphes Pulver aus, das sich in Äther nicht, in Alkohol nur ganz wenig löste, also sicher nicht das erwartete Di-guajakol darstellte. Auch bei weiteren Versuchen verlief die Reaktion ähnlich.

In der Literatur findet sich nun auch eine Abhandlung von *P. Starke*[3]), in der er schreibt: „Die festen Diazoverbindungen des Di-anisidins sind, wie die entsprechenden festen Benzidinderivate, sehr beständig; sie übertreffen letztere an Beständigkeit. Die Bildung eines Di-phenols wie es *Griess* aus dem Benzidin erhalten hat, konnte ich trotz vieler Versuche nicht erreichen. Selbst beim Kochen des Tetrazo-dianisylchlorids mit bei 140° siedender Schwefelsäure liess sich die Bildung eines Phenols nicht beobachten. Es scheint dies durch das Vorhandensein der Oxymethylgruppen bedingt zu sein, wie auch neuerdings von *P. Bigi-*

[1]) *Kalle, Co.* D.R.P. 95339; C. **1898**, 1, 542.
[2]) *R. Hirsch*, B. **22**, 335 (1889).
[3]) J. Pr. Ch. (11) **59**, 204 (1889).

nelli ähnliche Beobachtungen gemacht worden sind.“ Diese Versuche wurden wiederholt und dabei unter Zusatz von Kupferpulver die Temperatur auf über 160° gesteigert, verliefen aber auch auf diese Weise negativ.

3. Darstellung des Benzoylproduktes.

1 gr Harz aus Guajakol wurde mit doppeltnormaler Natronlauge und Benzoylchlorid tüchtig geschüttelt. Zuerst fiel das Reaktionsprodukt harzig aus, wurde aber nach längerem Schütteln fest. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildeten sich feine weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 203°. In Petroläther ist der Körper sehr schwer, in Äther und Benzol leicht löslich.

Bei der Analyse wurden folgende Werte erhalten:

1. 3,850 mgr Subst. gaben 10,380 mgr CO_2 und 1,83 mgr H_2O
2. 0,1419 gr Subst. gaben 0,3836 gr „ und 0,0651 gr „

a. $C_{28}H_{22}O_6$

b. $C_{34}H_{28}O_7$

Ber.	a.	C 73,98%	H 4,88%
	b.	„ 74,98%	„ 4,44%
Gef.	1.	„ 73,55%	„ 5,32%
	2.	„ 73,75%	„ 5,13%

4. Darstellung des Tetra-methylproduktes (Di-veratrol).

2 gr Di-guajakol wurden mit 3 gr Methyljodid und 1 gr Natriumhydroxyd in wenig Alkohol auf dem Wasserbad am Rückflusskühler 8 Stunden gekocht. Die zu Beginn des Versuches dunkelbraune Lösung färbte sich dabei heller. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Methyljodids und des Alkohols wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, wobei ein farbloser krystalliner Körper ausfiel.

Nach Destillation im Vakuum und Umkrystallisieren aus Alkohol wurde derselbe in Form von farblosen Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 130° erhalten. Im Vakuum von 12 mm destillierte der Körper bei 195° über.

Analysen:

1. 0,1875 gr Subst. gaben 0,4799 gr CO_2 und 0,1129 gr H_2O
2. 0,2314 gr Subst. gaben 0,5951 gr „ und 0,1436 gr „

$C_{16}H_{18}O_4$ Ber. C 70,04% H 6,62%
Gef. 1. „ 69,82% „ 6,74%
2. „ 70,16% „ 6,88%

Bestimmung der Methoxygruppen:

1. 0,1342 gr Subst. gaben 0,4572 gr AgJ
2. 0,1065 gr Subst. gaben 0,3653 gr „

$4\,CH_3 \cdot O$ in $C_{16}H_{18}O_4$ Ber. 45.26 %
Gef. 1. 45,03 %
2. 45,33 %

Mikro-molekulargewichtsbestimmung nach *K. Rast:*

0,0371 gr Subst. 0,5874 gr Campher. $E = 8{,}2^0$.
Ber. für $C_{16}H_{18}O_4 = 274{,}2$
Gef. $= 281{,}1$

5. Darstellung des entmethylierten Produktes (Di-brenzcatechin).

0,5 gr Di-guajakol wurden mit 10 cm³ Jodwasserstoffsäure während 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, und dann mit Äther ausgezogen. Aus dem Ätherauszuge krystallisierten feine Nädelchen aus, die sich an der Luft rasch dunkel färbten und dabei zu verharzen begannen. Der Schmelzpunkt lag bei 134°. Ferrichlorid gab eine schöne smaragdgrüne Färbung. In Wasser war der Körper sehr schwer, in Benzol, Äther, Alkohol ziemlich leicht löslich.

In der Literatur ist bereits ein Di-brenzcatechin bekannt.[1]) Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 84°, und nach Richter handelt es sich um das 1,2,1′,2′-Tetra-oxybiphenyl

[1]) *Richter*, 1, 1136.

Es herrscht über diesen Körper eine gewisse Verwirrung. *Barth* und *Schreder*, B. 11, 1336 (1878) erhielten aus „*α*-Di-phenol" (das nach *Richters* Lexikon I., S. 1135=3,3′-Di-oxybiphenyl ist) eine Di-sulphosäure unbekannter Konstitution, die bei der Kalischmelze das Di-brenzcatechin vom Smp. 84° gibt. Im Beilstein, III. Aufl., Bd. II, S. 1036 ist aus der Di-phenol-disulfosäure eine O-Di-phenyl-

Dass die beiden Körper nicht identisch sind, zeigt schon die grosse Differenz des Schmelzpunktes. Es muss sich also um zwei Isomere handeln, und zwar:

2,3,2′,3′-Tetra-oxybiphenyl

Sm. 84°

3,4,3′,4′-Tetra-oxybiphenyl

Sm. 134°

Dass es sich bei dem entmethylierten Produkt um ein Di-brenzcatechin handelt, geht auch aus der Analyse des Acetyl-derivates hervor.

6. Darstellung des Acetyl-derivates des Di-brenzcatechins.

Das erhaltene Di-brenzcatechin wurde mit Essigsäure-anhydrid und geschmolzenem Natriumacetat 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Eingiessen in Eiswasser erstarrte das Produkt und wurde dann aus Alkohol umkrystallisiert. Trotz mehrmaligem Umkrystallisieren behielt der Körper aber eine etwas

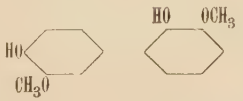
---

di-sulfosäure geworden, was keinen Sinn gibt. Nach *Richters* Lexikon I., S. 1136 ist das Di-brenzcatechin vom Smp. 84° 1,2,1′,2′-Tetra-oxybiphenyl.

Aus Wahrscheinlichkeitsgründen ist für das aus Guajakol durch elektrochemische Oxydation erhaltene Derivat die Formel

die beste; aber es kommt natürlich auch in Betracht eine Formel mit p-Stellung der $CH_3 \cdot O$-Gruppen zur Di-phenylbindung

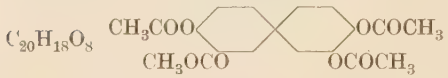
sowie eine unsymmetrische Gruppierung nach



analog dem o-p′-Di-oxybiphenol von *Fr. Fichter* und *E. Brunner*. Die beiden letztern hätten mit salpetriger Säure reagieren müssen.

dunkle Farbe. Die Acetylierung wurde deshalb wiederholt, aber ohne wesentliche Verbesserung. Alkohol erwies sich auch hier als das beste Lösungsmittel zur Umkrystallisation. Der Schmelzpunkt lag bei 161°, doch sinterte der Körper schon vorher etwas zusammen und färbte sich dunkler.

1. 0,1745 gr. Subst. gaben 0,3992 gr CO_2 und 0,0682 gr H_2O
2. 2,131 mgr Subst. gaben 4,837 mgr „ und 0,92 mgr „



Ber. C 62,18 H 4,66 %
Gef. 1. C 62,41 H 4,37 %
2. C 61,93 H 4,83 %

Prüfung auf Methoxygruppen: keine Reaktion.

Was die Ausbeute an den verschiedenen Produkten, die bei der Elektrolyse des Guajakols entstehen, anbelangt, so ist sie in der folgenden Tabelle in übersichtlicher Weise zusammengestellt.

Tabelle XIII.

Ausbeuteverhältnisse bei der Oxydation von Guajakol an Bleidioxydanode.

Elektrolyt: $^1/_2$ Mol = 62 gr in 500 cm^3 2-n-Schwefelsäure.
Stromstärke: 1 Amp.
Stromdichte: 0,0082 Amp./cm^2.

Strommenge Zeit Std.	Strommenge Farad	Guajakol regeneriert gr	verseift zu Brenzcatechin gr	Bernsteinsäure gr	hochsiedende Fraktion gr	Rückstand bei Dest. verkohlt gr	CO_2 ungefähr gr
13,4	1	55	0,3	1,6	1,1	1,2	
26,8	2	41	0,4	9,5	3,2	3,5	1,7
40,2	3	38	0,45	14	3	3,7	
53,6	4	32	0,6	17,2	3	3,7	10

Die vorherrschende Reaktion ist der Abbau zu Bernsteinsäure, und daran anschliessend die Aufoxydation bis zu Kohlendioxyd. Die Bildung der hochsiedenden Produkte übersteigt eine bescheidene Grenze nicht und wenn die Strommenge über 4 Farad steigt, so nimmt sie rapid ab.

III. Oxydation von Guajakol in schwefelsaurer Lösung an Platinanode.

Die Versuche wurden im gleichen Apparat ausgeführt, wie die mit Platinanode ausgeführten früheren Elektrolysen.

Elektrolyt: $^1/_{20}$ Mol = 6,2 gr in 200 cm³ 2-n-Schwefelsäure.

Strommenge: 8 Amp.-Std.

Anodische Stromdichte: 0,002 Amp./cm².

Stromstärke: 1 Amp.

Die Bildung der Ölschicht trat hier in geringerem Masse auf als an Bleidioxydanode. Die Ausbeute an Bernsteinsäure belief sich hier schon bei 6 Farad auf 2,1 gr (an Bleidioxydanode bei 12 Farad 2,2 gr), Brenzcatechin konnte nicht nachgewiesen werden. Diese Unterschiede im quantitativen Verlaufe der Elektrolyse lassen sich durch die stärkere oxydative Wirkung des Platins erklären.

IV. Oxydation an Platinelektroden in Eisessig-Schwefelsäurelösung.

Als Elektrolyt diente die Lösung von 6,2 gr Guajakol in 70 gr Eisessig + 10 gr konzentrierter Schwefelsäure, welche den Vorteil einer homogenen Lösung an Stelle einer Suspension bot. Der Versuch wurde in einem Glasgefäss ausgeführt, wobei der Bleirührer durch einen rotierenden Platinspatel ersetzt war. Die übrigen Elektrolysenbedingungen waren gleich gewählt wie bei den vorhergegangenen Versuchen an Platinanode.

Während der Elektrolyse trat wieder die Bildung der Ölschicht auf. Zur Aufarbeitung wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und zur Entfernung der Essigsäure ein erheblicher Teil der Lösung im Vakuum abdestilliert. Nach Ausäthern und Fällen der Schwefelsäure wurde in wässrigem Rückstande noch wenig Bernsteinsäure gefunden.

Die Destillation des Öles im Vakuum ergab eine ganz minime Menge des hochsiedenden Produktes. Brenzcatechin konnte hier schwach nachgewiesen werden. Was die Ausbeute am Hauptreaktionsprodukt Bernsteinsäure anbelangt, so war sie ungefähr gleich wie bei den vorigen Versuchen.

V. Oxydation von Veratrol an Bleidioxydanode.

Ein hier unter den gleichen Bedingungen wie die erste beim Guajakol ausgeführte Elektrolyse angesetzter Vorversuch ergab

die gleichen Beobachtungen, wie sie beim Guajakol gemacht worden waren. Es trat die Bildung der Ölschicht ein, die bei Weiterführung der Elektrolyse fast vollständig wieder verschwand.

Die weiteren Versuche wurden deshalb analog denjenigen mit Guajakol vorgenommen, also

Tabelle XIV.

Elektrolyt: ½ Mol. = 69 gr Veratrol in 500 cm³ 2-n-Schwefelsäure.
Stromstärke: 1 Amp.
Stromdichte: 0,0082 Amp./cm².

Strommenge		Veratrol unverbraucht	Brenzcatechin durch Verseifung	Bernsteinsäure	hochsiedende Fraktion	bei Dest. verkohlter Rückst.
Farad	Amp.-Std.	gr	gr	gr	gr	gr
3	40,2	43	0,3	13	3	3
4	53,6	35	0,4	16,5	3	3

Was den Einfluss der Stromdichte anbetrifft, so ergibt sich bei einer Steigerung derselben eine Verschlechterung der Ausbeute an hochsiedenden Produkten: bei sonst gleichen Bedingungen wie bei den vorigen Versuchen wurden bei einer Strommenge von 40,1 Amp.-Std. = 3 Farad erhalten

bei Stromdichte	Stromstärke	hochsiedende Fraktion	verkohlter Rückstand
0,016	2 Amp.	2,7 gr	3 gr
0,033	4 Amp.	2,0 gr	2,9 gr

Eine Erhöhung der Ausbeute bei einer Verminderung der Stromdichte unter 0,008 (Stromstärke 1 Amp.) auf über 3 gr hochsiedendes Produkt konnte nicht erreicht werden.

Aufarbeitung der Elektrolysen.

Die Aufarbeitung des wässrigen Elektrolyten wurde in gleicher Weise ausgeführt wie beim Guajakol.

Die Ölschicht wurde zuerst in Äther aufgenommen und nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers der Destillation im Va-

kuum unterworfen. Von 85° an ging das unangegriffene Veratrol über, Brenzcatechin schied sich wieder in geringer Menge bei etwa 145° ab. Von 180° an setzte auch hier die Destillation eines zähflüssigen Harzes ein und die Temperatur stieg während des Übergehens desselben auf 235°. Nach mehrmaligem Destillieren des Harzes erfolgte das Sieden innerhalb des Intervalls von 210° bis 215°.

Da die Möglichkeit bestand, dass in diesem Harze ein Körper steckte, der keine freien Hydroxylgruppen enthielt, so wurde es zur Trennung des indifferenten von den phenolartigen Körpern mit verdünnter Natronlauge erwärmt. Der Grossteil des Harzes ging dabei in Lösung. Aus der erkalteten Flüssigkeit schied sich eine geringe Menge farbloser Kryställchen ab.

Identifizierung der in Alkali unlöslichen Substanz.

Der Schmelzpunkt des Körpers betrug 129°. Der Mischschmelzpunkt mit dem aus Di-guajakol dargestellten Di-veratrol lag ebenfalls bei 129°.

Methoxybestimmung.

0,0743 gr Subst. gaben 0,2536 gr AgJ

$4\,CH_3 \cdot O$ in $C_{16}H_{18}O_4$ Ber. 45,26%
Gef. 45,10%

Schmelzpunkt und Bestimmung der Methoxygruppen genügen zur Identifizierung des Körpers als Di-veratrol.

Untersuchung des alkalilöslichen Produktes.

Die alkalische Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wobei gelblich gefärbte Krystallflimmer ausfielen, die aber zu einer harzigen Masse zusammenhockten. Da diese zur Untersuchung nicht geeignet schien, wurde wie beim Guajakol das Acetylderivat dargestellt und seinerseits gereinigt.

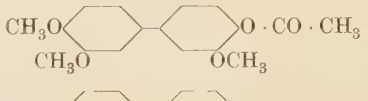
Darstellung des Acetylderivates.

4 gr Harz wurden mit 8 gr Essigsäureanhydrid und 2 gr geschmolzenem Natriumacetat eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Eingiessen in Wasser wurde der Körper aus

Alkohol umkrystallisiert. Die Blättchen blieben schwach gelb gefärbt und wiesen einen Schmelzpunkt von 116° auf. Der Versuch einer Reinigung durch Destillation im Vakuum gelang deshalb nicht, weil das destillierte Harz beim Umkrystallisieren nicht mehr vollständig in den krystallinen Zustand übergeführt werden konnte.

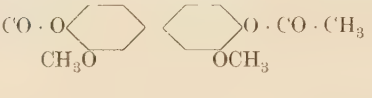
1. 0,2101 gr Subst. gaben 0,5182 gr CO_2 und 0,1161 gr H_2O
2. 3,202 mgr Subst. gaben 7,901 mgr „ und 1,81 mgr „

a. $C_{17}H_{18}O_5$



Ber. a. C 67,53% H 6,00%
b. „ 65,43% „ 5,49%

b. $C_{18}H_{18}O_6$



Gef. 1. „ 67,29% „ 6,18%
2. „ 67,32% „ 6,33%

Bestimmung des Methoxygehaltes des Acetylderivates.

1. 0,0602 gr Subst. gaben 0,1400 gr AgJ
2. 0,1273 gr Subst. gaben 0,2978 gr „

$3CH_3 \cdot O$ in $C_{17}H_{18}O_5$	Ber.	30,77%
$2CH_3 \cdot O$ in $C_{18}H_{18}O_6$		18,78%
	Gef. 1.	30,73%
	2.	30,91%

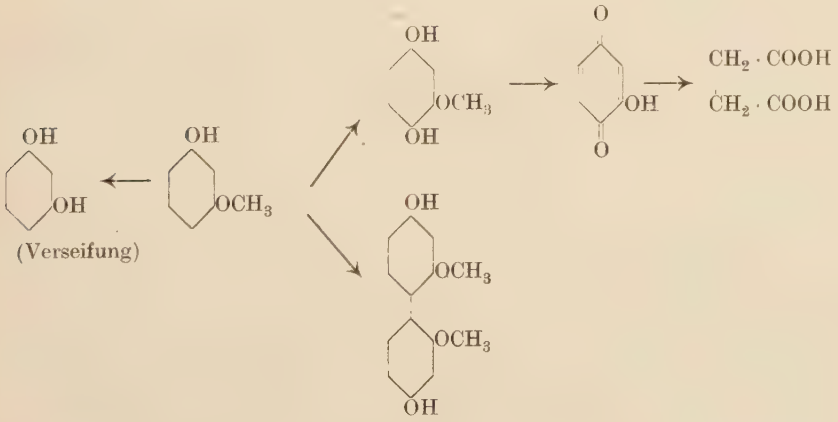
Diese Bestimmungen zeigen, dass es sich um das Mono-acetat des Tri-methyläthers des Di-brenzcatechins handelt.

V. Elektrochemische Oxydation von Resorcin-mono-methyläther.

A. Theoretischer Teil.

Was die elektrolytische Oxydation dieses Äthers anbelangt, so stand zu erwarten, dass auch hier die Bildung eines di-molekularen Äthers vor sich gehen werde, was denn der Verlauf der Elektrolysen auch bestätigt. In den übrigen Zügen verläuft auch hier die Oxydation ganz ähnlich wie bei den Orthoäthern der 2-wertigen Phenole, also — geringe Verseifung des Resorcin-mono-methyläthers zu Resorcin, Angriff auf das zur Hydroxylgruppe paraständige Wasserstoffatom unter Bildung eines di-molekularen Äthers[1]), Oxydation des Resorcin-mono-methyläthers zu Methoxyhydrochinon oder Methoxychinon und Abbau desselben zu Bernsteinsäure bezw. Kohlendioxyd. Nach diesen Befunden geht also die Reaktion über folgende Stufen:

Schema der elektrolytischen Oxydation des Resorcin-mono-methyläthers.



[1]) Der Di-resorcinäther kann natürlich auch durch oxydative Aufspaltung wieder in einkernige Produkte zurückverwandelt und dann abgebaut werden.

Ein partiell entmethyliertes Bi-phenylderivat, oder gar das vollständig entmethylierte Di-resorcin wurden nicht festgestellt.

In quantitativer Hinsicht zeigen sich fast keine Unterschiede gegenüber Guajakol. Die Menge des Verseifungsproduktes Resorcin ist ein wenig grösser als diejenige des Brenzcatechins beim Guajakol, vielleicht weil das Resorcin etwas weniger empfindlich ist als das Brenzcatechin. Um ein geringes bleibt auch die entwickelte Kohlendioxydmenge gegenüber derjenigen des Guajakols zurück.

B. Experimenteller Teil.

Die Elektrolysen wurden nach folgendem Ansatz durchgeführt:

Als Elektrolyt diente die Suspension von 62 gr Resorcin-mono-methyläther in 500 cm^3 2-n-Schwefelsäure.

Die Stromdichte betrug 0,008 Amp./cm^2 bei einer Stromstärke von 1 Amp.

Tabelle XV.

Ausbeuteverhältnisse bei der Oxydation von Resorcin-mono-methyläther an Bleidioxydanode.

Strommenge		Res.-mono-methyläther zurück	Resorcin	Bernstein-säure	Hochsied. Fraktion	Verkohlt
Farad	Amp.-Std.					
2	26,8	39	0,5	10,0	3,0	3
3	40,2	36	0,5	15	3	3,4
4	53,6	31	0,5	18	3	3,3

Dass hier etwas weniger Ausgangsmaterial zurückgewonnen wird und auch ein geringes an Bernsteinsäure mehr entsteht, kann seine Ursache schon darin haben, dass sowohl Guajakol als auch Veratrol in festem Zustande suspendiert wurden, während der Resorcin-mono-methyläther als Flüssigkeit eine viel feinere Emulsion zu bilden vermag.

Die Kohlendioxydbestimmungen zeigen denjenigen des Guajakols gegenüber fast keine Unterschiede.

Tabelle XVI.

Kohlendioxydbestimmungen bei Resorcin-mono-methyläther an Bleidioxydanode.

Die Bestimmungen wurden ganz analog wie beim Guajakol ausgeführt (Tabelle XII).

Strommenge		CO_2 gr entwickelt	Stoff-ausbeute %	Strom-ausbeute %
Cu gr	Amp.-Min.			
0,6425	32,53	0,032	1,03	16,57
1,5125	76,6	0,1215	3,59	26,4
2,269	114,9	0,2165	6,98	31.5
3,1065	157,3	0,307	9,9	32,6

Aufarbeitung der Elektrolysen.

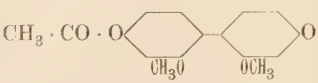
Die Aufarbeitung der Elektrolysen wurde in gleicher Weise durchgeführt wie früher. In der wässrigen Lösung fand sich nur Bernsteinsäure, ausserdem wurde Ferrichloridreaktion auf Resorcin erhalten.

Das Öl wurde im Vakuum destilliert. Der unangegriffene Resorcin-mono-methyläther ging bei 120° in die Vorlage. Bei 155° setzten sich im Kolbenhals Krystalle an, die herausgenommen und als Resorcin identifiziert werden konnten. Die weitere Fraktion ging bei der ersten Destillation zwischen 170° und 230° über. Nach mehrmaligem Destillieren konnte die Übergangstemperatur auf 205—210° eingeengt werden.

Der Versuch der Darstellung von Derivaten führte zu keinem befriedigenden Ergebnis: Sowohl Acetyl- als Benzoylprodukt wurden nur in Form von zähflüssigen Harzen erhalten. Auch das Tetra-methylprodukt konnte nicht als krystalline Substanz erzielt werden, trotzdem der Versuch auf verschiedene Arten durchprobiert wurde.

Dass das bei der Acetylierung erhaltene Produkt wirklich das Acetylderivat sein muss, geht aus den Mikroanalysen hervor, die nach der Reinigung des Körpers durch Destillation im Vakuum (Sd. 190°) vorgenommen wurden.

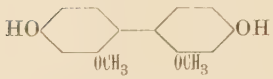
1. 1,985 mgr Subst. gaben 4,739 mgr CO_2 und 1,02 mgr H_2O
2. 3,211 mgr Subst. gaben 7,473 mgr „ und 1,57 mgr H_2O



$C_{18}H_{18}O_6$ Ber. C 65,43% H 5,49%
Gef. 1. „ 65,13% „ 5,75%
2. „ 65,32% „ 5,63%

Da aus dem Harze keine krystallisierten Derivate erhalten werden konnten, so wurden Analysen und Methoxybestimmungen mit demselben direkt, nach Reinigung durch mehrfaches Destillieren im Vakuum, vorgenommen.

1. 4,138 mgr Subst. gaben 10.38 mgr CO_2 und 2.05 mgr H_2O
2. 3,912 mgr Subst. gaben 9,824 mgr „ und 1,90 mgr H_2O



$C_{14}H_{14}O_4$ Ber. C 68,27% H 5,73%
Gef. 1. „ 68,39% „ 5,54%
2. „ 68,51% H 5,44%

Bestimmung der Methoxygruppen.

1. 0,2341 gr Harz gaben 0,4407 gr AgJ
2. 0,1171 gr Harz gaben 0,2217 gr „

$2CH_3 \cdot O$ in $C_{14}H_{14}O_4$ Ber. 25,21%
Gef. 1. 24,88%
2. 25,03%

1. Darstellung des entmethylierten Produktes (Di-resorcin).

1 gr Harz wurde mit 20 cm^3 Jodwasserstoffsäure während 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das gebildete Methyljodid wurde abdestilliert und die Lösung mit Äther ausgezogen. Aus diesem Ätherauszuge krystallisieren feine Kryställchen aus. Spuren davon in Wasser gelöst gaben mit Ferrichlorid eine blaue Färbung. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 221°.

2. Darstellung des Tetra-acetyl-di-resorcins.

Der Körper wurde in analoger Weise wie das Acetylderivat des Di-brenzcatechins dargestellt. Beim Eingiessen in Eiswasser wurde das Produkt sofort fest, und liess sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in beinahe farblosem Zustande erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 121°.

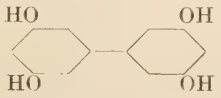
1. 0.1873 gr Subst. gaben 0,4252 gr CO_2 und 0,0777 gr H_2O
2. 0,2101 gr Subst. gaben 0,4797 gr „ und 0,0849 gr H_2O

$C_{20}H_{18}O_8$	Ber.	C 62,18%	H 4,66%
	Gef. 1.	„ 61,92%	„ 4,64%
	2.	„ 62,29%	„ 4,52%

Es handelt sich also um das schon von *Richard Meyer* und *Kurt Desamari*[1]) dargestellte Acetylderivat des 2,4,2′,4′-Di-resorcins.

In der Literatur sind verschiedene Di-resorcine bekannt:

1. Symmetrisches Di-resorcin[2]).

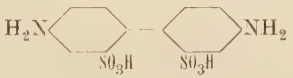


Dasselbe hat einen Schmelzpunkt von 310°. An Derivaten sind bekannt:

Tetra-benzoat: Smp. 200° Tetra-acetat: Smp. 157—159°
Di-methyläther: Smp. 76° Tetra-methyläther: Smp. 108°

2. β-Di-resorcin. Die Angaben hierüber beschränken sich auf die Feststellung, dass bei 280° Zersetzung eintritt. Über die Art der Konstitution findet sich keine Mitteilung.

3. 2,4,2′,4′-Di-resorcin. Es wird dargestellt durch Alkalischmelze der Di-phenol-di-sulfosäure aus Benzidin-meta-disulfosäure



Beilstein II, S. 989. Der Schmelzpunkt liegt bei 222°. Von diesem Di-resorcin ist auch das Tetra-acetylderivat bekannt, dessen Schmelzpunkt zu 120° angegeben ist.

Das durch Entmethylieren des bei der Elektrolyse erhaltenen Harzes in krystallisiertem Zustand isolierte Di-resorcin weist einen Schmelzpunkt auf von 221°. Es kann sich also nur um das 2,4,2′,4′-Di-resorcin

[1]) Beilstein, II. Splt., S. 631; *Richard Meyer* und *Kurt Desamari*, B. **42**, 2822 (1909). Bayer & Cie. *D.R.P.* 90341. Friedländer IV, S. 230.

[2]) Beilstein II, S. 1036. *O. v. Friedrichs*, C. **1916**, I. 974.

handeln, was auch noch durch den Smp. des Acetylproduktes und die Analyse desselben bestätigt wird. Analyse und Bestimmung der Methoxygruppen des Elektrolysenproduktes zeigen, dass dasselbe ein Di-methyläther dieses Di-resorcins ist.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Bei der elektrolytischen Oxydation von Anisol wird Chinon gebildet, und zwar bis über 70%. Die hohe Ausbeute an Chinon und das völlige Fehlen von Di-phenolabkömmlingen zeigen, dass der Eintritt des Methyls in die Hydroxylgruppe des Phenols das dazu paraständige Wasserstoffatom besonders leicht beweglich und dem oxydativen Eingriff empfänglich macht. Die Verschiedenheit des Elektrodenmaterials übt auf den Reaktionsverlauf keinen Einfluss aus, macht sich aber in quantitativer Hinsicht sehr erheblich geltend.

2. Je höher homolog die Alkylgruppe des Phenoläthers ist, desto schwerer wird derselbe bei der Oxydation angegriffen, und desto grösser ist infolge des höheren Anfangspotentials der oxydative Abbau des Chinons zu Kohlendioxyd.

3. Bei der Oxydation von Hydrochinon-mono-methyläther tritt nach Anwendung der anderthalbfachen Menge des berechneten Stromes die theoretisch maximale Ausbeute an Chinon ein. Diese Tatsache ergibt den Beweis dafür, dass bei der Oxydation des Anisols zuerst der Eintritt der Hydroxylgruppe in Parastellung zur Methoxygruppe erfolgt und dann die letztere als Methylalkohol abgespalten wird.

4. Die Oxydation des Hydrochinon-di-methyläthers zeigt, dass durch das Ausschalten der freien Hydroxylgruppe die Abspaltung des Alkylrestes erheblich erschwert, aber nicht verhindert wird.

5. Bei der Oxydation des Guajakols wurde aus der während der Elektrolyse sich an der Oberfläche des Elektrolyten bildenden Ölschicht das Di-guajakol

isoliert.

An Derivaten desselben wurden dargestellt:

6. Di-acetyl-di-guajakol

7. Di-benzoyl-di-guajakol

8. Di-brenzcatechin-tetra-methyläther (Di-veratrol)

9. Di-brenzcatechin

10. Tetra-acetyl-di-brenzcatechin

11. Was die Konstitution des Di-guajakols anbelangt, so weist das Nichteintreten von Nitrosogruppen in die beiden Kerne darauf hin, dass die Hydroxylgruppen in Parastellung zur Kernbindung stehen.

12. Bei der Oxydation des Veratrols wurden isoliert: Di-veratrol

13. Di-brenzcatechin-tri-methyläther

14. Von letzterem wurde als krystallisiertes Derivat dargestellt Acetyl-di-brenzcatechin-tri-methyläther

15. Bei der Oxydation des Resorcin-mono-methyläthers entsteht der 2,4,2′,4′-Di-resorcin-di-methyläther

Er wurde zum 2,4,2′,4′-Di-resorcin entmethyliert und letzteres in das 2,4,2′,4′-Di-resorcin-tetra-acetat umgewandelt.

VITA.

Ich, Wilhelm Dietrich, wurde am 31. Mai 1898 als Sohn des Wilhelm Dietrich, Bierbrauer, und dessen Gattin Anna Louise, geb. Gass, in Basel geboren.

Ich besuchte hier die Primarschule, das untere Gymnasium und die obere Realschule, an der ich im Herbst 1917 die Maturitätsprüfung bestand. Im Wintersemester 1917/18 liess ich mich an der Universität Basel immatrikulieren, um mich dem Chemiestudium zu widmen. Nachdem ich bis Weihnachten 1919 im anorganischen Laboratorium bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter gearbeitet hatte, bestand ich das anorganische und das physikalisch-chemische Vorexamen. Bis zum Frühjahr 1921 arbeitete ich dann im organischen Laboratorium unter Herrn Prof. Dr. H. Rupe und absolvierte das organische Vorexamen zu Weihnachten 1921.

Vom Beginn des Sommersemesters 1921 an bis zum Frühjahr 1923 war ich mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit beschäftigt. Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, auf dessen Anregung hin und unter dessen Leitung die Arbeit entstand, spreche ich meinen aufrichtigen Dank aus.

Während meiner Studienzeit, die durch Militärdienst Unterbrechungen erfuhr, besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

A. L. Bernoulli, K. Egli, E. Faust, Fr. Fichter, A. Hagenbach, H. Kreis, P. Ruggli, H. Rupe, C. Schmidt, G. Senn, H. Veillon, H. Zickendraht.

Allen diesen Herren danke ich für ihre Bemühungen. Im besonderen danke ich Herrn Prof. Dr. G. Senn für seine Unterstützung und sein Interesse bei den Versuchen über Tetra-guajakochinon.